

Zeitschrift für **anorganische und allgemeine Chemie**

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
In Göttingen In Frankfurt a. M.

Hundertzweiundsiebzigster Band

Mit 105 Figuren im Text und einer Tafel



1

9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Zeitschrift

Organische und allgemeine Chemie



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1—3.

Ausgegeben am 30. Mai 1928.

	Seite
A. SIEVERTS und A. GOTTA: Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. Mit 6 Figuren im Text. (14. Februar 1928.)	1
E. DEISS und G. SCHIKORR: Über das Ferrohydroxyd (Eisen-2-hydroxyd). Mit 4 Figuren im Text. (12. Oktober 1927.)	32
G. TAMMANN und J. SCHNEIDER: Zur Kenntnis der Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch Palladium, Eisen und Nickel von der Kristallitenorientierung. Mit 14 Figuren im Text. (3. März 1928.)	43
G. TAMMANN und F. LAASS: Über gleichmäßig gefärbte Kristalle, die sich aus hinreichend tief unterkühlten Schmelzen bilden. Mit 15 Figuren im Text. (3. März 1928.)	65
E. BRODY und TH. MILLNER: Zur Konstitution des Silbersubfluorides. II. (17. März 1928.)	84
TADASHI ONODA: Studien über die Überspannung. IV. Die Messung der Minimumüberspannung aus der Stromspannungskurve. Mit 7 Figuren im Text. (7. Dezember 1927.)	87
TADASHI ONODA: Studien über die Überspannung. V. Die Beziehung zwischen der minimalen Überspannung und der Stromdichte. Mit 4 Figuren im Text. (7. Dezember 1927.)	109
A. SCHLEEDE und A. HETTICH: Über die Kristallklasse des Pentaerythrits und über das tetraedrische Kohlenstoffatom. Mit 4 Figuren im Text und einer Tafel. (7. Februar 1928.)	121
WILHELM JANDER und KURT ROTHSCILD: Gleichgewichte von Sulfiden und Silicaten im Schmelzfluß. Mit 5 Figuren im Text. (29. Februar 1928.)	129
MILDA PRYTZ: Komplexbildung in Stannochlorid- und Stannobromidlösungen. Mit 6 Figuren im Text. (22. Februar 1928.)	147
GULBRAND LUNDE und MIMI JOHNSON: Vorkommen und Nachweis der Platinmetalle in norwegischen Gesteinen. II. (3. März 1928.)	167
M. BOBELSKY und D. KAPLAN: Über die Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure und ihre Beeinflussung durch Lösungsgenossen. Mit 5 Diagrammen im Text. (13. März 1928.)	196
E. FRITZMANN: Zur Kenntnis des Osmiums. Eine ausführliche Übersicht der Arbeiten von L. Tschugajeff† über Osmium. Abhandlung III. 1. Komplexe Derivate des Osmiumtetroxyds. Von L. TSCHUGAJEFF† und J. TSCHERNJAJEFF. 2. Über die salzbildenden Eigenschaften des Osmiumtetroxyds. Von L. TSCHUGAJEFF†. 3. Über die Verteilung des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid, Wasser und Alkali. Von L. TSCHUGAJEFF† und A. J. LUKASCHUK. 4. Über die Geschwindigkeit der Destillation des Osmiumtetroxyds aus wäßrigen Lösungen. Von L. TSCHUGAJEFF† und M. BORODULIN. 5. Über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Osmiumtetroxyd in Gegenwart von Alkali. Von L. TSCHUGAJEFF† und J. BIKERMANN. 6. Über eine neue komplexe Base des Osmiums. Von L. TSCHUGAJEFF†. 7. Umwandlungen in der Reihe der Osmiumsäurederivate. Von L. TSCHUGAJEFF† u. F. BUTKEWITSCH. (5. März 1928.)	213
R. FRICKE: Die Lösungsgleichgewichte von kristallisiertem Zinkhydroxyd mit Natronlauge. Nach Versuchen von H. HUMME. (15. März 1928.)	234
G. TAMMANN u. M. ELIZABETH PILLSBURY: Über die Viscositätsisothermen binärer Mischungen. Mit 2 Figuren im Text. (31. März 1928.)	243
CARLOS DEL FRESNO: Zur Konstitution des Silbersubfluorids. (3. April 1928.)	256
WILHELM PRANDTL und HANS KÖGL: Über die Samariumsubhaloide. (22. März 1928.)	265

Heft 4.

Ausgegeben am 6. Juni 1928.

	Seite
WILHELM BILTZ und ERICH RAHLFS: Zur Aufklärung von Kieselhydraten mittels des Ammoniak-Extraktionsverfahrens. Mit 7 Figuren im Text. (13. März 1928.)	273
WILHELM BILTZ und GUSTAV ADOLF LEHRER: Zur Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren. Mit einem röntgenographischen Abschnitte von KARL MEISEL. Mit 8 Figuren im Text. (13. März 1928.)	292
WITALIUS CHLOPIN und ALEXANDER POLESSITSKY: Beitrag zur Kenntnis der fraktionierten Kristallisation radioaktiver Stoffe. III. Mitteilung. Die Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten, wäßrigen Lösung bei $t^0 = 0^0$ und bei $t^0 = 35^0$. Mit 3 Figuren im Text. (12. September 1927.)	310
JULIUS MEYER und WILLI AULICH: Zur Kenntnis der Doppelsalze der Selensäure. Mit 7 Figuren im Text. (11. April 1928.)	321
ERNST WILKE-DÖRFURT, JULIUS BECK und GASTON PLEPP: Über das Vorkommen von Jod in Phosphatlagern. Mit einer Figur im Text. (30. März 1928.)	344
A. THIEL und H. LUCKMANN: Studien über das Indium. III. Abhandlung. Mit einer Figur im Text. (11. April 1928.)	353
RICHARD LORENZ und HANS ADLER: Über Dichten von Mischungen aus CdCl_2 und KCl im Schmelzflusse. (12. April 1928.)	372
ERIK LARSON: Zur elektrolytischen Dissoziation der zweibasischen Säuren. IV. Die Dissoziationskonstanten einiger Merkaptomonocarbonsäuren. (17. April 1928.)	375
WILHELM BILTZ und CURT FENDIUS: Über Molekular- und Atomvolumina. 19. Über die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns. (23. Februar 1928.)	385
ERWIN BIRK: Über Molekular- und Atomvolumina. 20. Dichtemessungen an Jodchloriden. Mit 2 Figuren im Text. (23. Februar 1928.)	395
IW. TANANAEFF: Die Zusammensetzung des Niederschlags, welcher bei der Einwirkung von gelbem Blutlaugensalz auf Calciumsalze in Anwesenheit von Essigsäure entsteht. (22. Februar 1928.)	403
G. TAMMANN und W. OELSEN: Zur Bestimmung der Dampfdrucke von Riechstoffen. Mit 2 Figuren im Text. (23. April 1928.)	407
W. HERZ: Über den Zusammenhang von Flüssigkeitseigenschaften mit den orthobaren Dichten. (17. April 1928.)	414
OTTO RUFF, JOSEPH FISCHER und FRITZ LUFT: Das Stickstoff-3-fluorid. Mit 2 Figuren im Text. (3. April 1928.)	417
H. BRINTZINGER und B. TRÆMER: Beiträge zur Kenntnis der Dialyse. III. Mitteilung. Der Temperaturkoeffizient der Dialyse. (12. April 1928.)	426

Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe.

VON A. SIEVERTS UND A. GOTTA.

Mit 5 Figuren im Text.

Inhalt. Einleitung. — Das Calorimeter und seine Handhabung S. 2. — Elektrische Eichung des Calorimeters S. 5. — Prüfung des Calorimeters mit bekannten Reaktionswärmen S. 6. — Bestimmung der Dichte S. 9. — Cerhydrid: Bildungswärme S. 10; Dichte S. 12. — Praseodymhydrid: Bildungswärme S. 12; Dichte S. 15. — „Lanthan“-hydrid: Bildungswärme S. 15; Dichte S. 17. — Dichte des Titanwasserstoffs S. 18. — Versuche zur Bestimmung der Dichte des Zirkonwasserstoffs und des Thorwasserstoffs S. 18. — Dichte des Vanadinwasserstoffs S. 20. — Chromwasserstoff: Vorversuche S. 20; Bildungswärme S. 22; Dichte S. 26. — Zusammenfassung S. 26.

Einleitung.

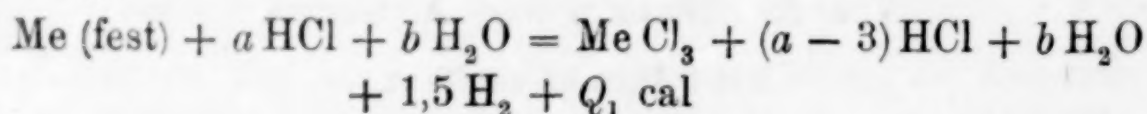
Während unter den Wasserstoffverbindungen der Elemente sich die beiden Gruppen der salzartigen und der flüchtigen Hydride deutlich abheben, ist der Charakter und die Zugehörigkeit der Hydride der seltenen Erdmetalle, des Titans und des Vanadins und ihrer Homologen im periodischen System zweifelhaft.¹⁾ Zwar ist an einer größeren Anzahl dieser Elemente das Absorptionsvermögen für Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur eingehend untersucht worden.²⁾ Von den wasserstoffhaltigen Produkten aber ist kaum mehr bekannt, als daß sie graue bis schwarze Substanzen sind, von denen manche sich an der Luft von selbst entzünden. Um zur Kennzeichnung dieser einfachen Stoffe weiteres beizutragen, haben wir uns die Aufgabe gestellt, ihre Dichten und Bildungswärmen zu ermitteln. In der vorliegenden Abhandlung werden die bisher gewonnenen Ergebnisse mitgeteilt. Sie enthalten Angaben über die Dichten der Hydride des Cers, des Praseodyms, des „Lanthans“³⁾ (d. h. eines lanthanreichen Mischmetalls), des Titans, Zirkons, Vanadins und des wasserstoffhaltigen

¹⁾ PANETH u. RABINOWITSCH, *Ber.* 58 (1925), 1138.

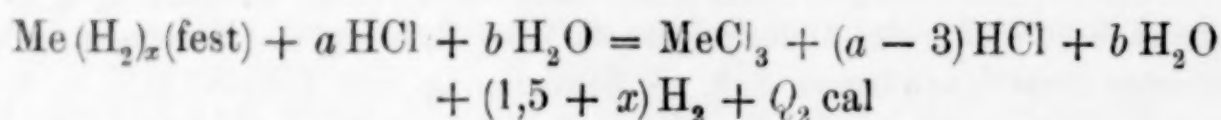
²⁾ Arbeiten von SIEVERTS und Mitarbeitern, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 131 (1923), 65 [Ce u. „La“]; 146 (1925), 149 [Ce u. „La“]; 150 (1926), 261 [Pr u. Nd]; 153 (1926), 289 [Zr u. Th]; *Ber.* 59 (1926), 2891 [Vd u. Ti].

³⁾ Vgl. auch *Z. f. El. Ch.* 32 (1926), 105.

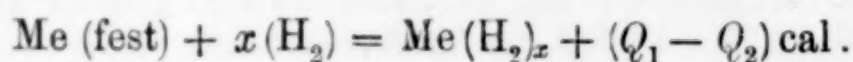
Elektrolytchroms. In allen Fällen wurde auch die Dichte des Ausgangsmetalls neu bestimmt. Bildungswärmen sind bis jetzt an den Hydriden des Cers, Praseodyms und „Lanthans“ gemessen worden. Zu ihrer Ermittlung wurden nacheinander die Auflösungswärmen des Metalls und des Metallhydrides in verdünnter Salzsäure unter genau gleichen Bedingungen bestimmt. Aus den thermochemischen Gleichungen:



und



folgt durch Subtraktion



Die Differenz $Q_1 - Q_2$ cal ist also die Bildungswärme des Hydrids aus festem Metall und gasförmigem Wasserstoff. Das Auflösungsverfahren ist auf die Hydride der Elemente aus der Titan- und Vanadgruppe nicht anwendbar, weil sich diese Metalle und ihre Wasserstoffverbindungen entweder gar nicht oder nur sehr langsam in Salzsäure auflösen. Hier soll später auf andere Weise versucht werden, die Bildungswärme zu bestimmen.

Nach einem besonderen Verfahren wurde endlich die Zersetzungswärme des wasserstoffhaltigen Elektrolytchroms bestimmt. Über die Bildungswärme des WURTZschen Kupferwasserstoffs ist schon an anderer Stelle berichtet worden.¹⁾

Das Calorimeter und seine Handhabung.

Das Calorimeter²⁾ (Fig. 1) bestand aus dem Dewargefäß $D^3)$ und dem Hartgummideckel H , dessen Nickelrahmen am Rand übergriff, um Gasströmungen zu vermeiden. Der Deckel hatte vier Bohrungen, von denen drei zur Aufnahme des Thermometers B , des Rührers R und eines Gaseinleitungsrohres bestimmt waren; die vierte diente als Einwurfvorrichtung. Der Rührer war aus einem vollständig geraden Glasstab mit sechs Flügeln gefertigt und kurz

¹⁾ *Ann.* 453 (1927), 283.

²⁾ Einige Anregungen beim Bau dieses Calorimeters verdanken wir Herrn K. FAJANS in München.

³⁾ Das zuerst benutzte unversilberte Gefäß wird als Calorimeter 1 bezeichnet; zwei später verwendete versilberte Dewargefäße als Calorimeter 2 und 3.

über dem Führungsröhrchen durch Umlegen eines starken Vakuumschlauches am Schleudern verhindert; gleichzeitig wurde dadurch fast geräuschloser Lauf erreicht. Das obere Ende des Rührers war an einer senkrechten Welle befestigt. Diese war in einem Kugellager *K* drehbar und trug zwei Antriebsscheiben. Mittels je einer Angelschnur verband die eine Rührer und Tachometer *T*, die andere Rührer und Motor *M*. Die zweite Schnur lief über einen verstellbaren Glasstab, der die Spannung der Schnur beliebig zu verändern gestattete; anfänglich traten starke periodische Schwankungen in der Rührgeschwindigkeit auf, die erst aufhörten, als die auf dem Tisch festgeschraubten Präzisionsstative gegeneinander durch straff gespannte Schnüre verstrebt waren. Das Beckmannthermometer war wie üblich in hundertstel Grad eingeteilt; tausendstel konnten mit der Lupe gut geschätzt werden. Um das Hängenbleiben des Thermometerfadens zu verhindern, war auf die Welle des Kugellagers eine Stahlfeder *S* aufgeklemmt, die bei jeder Umdrehung an die Metallhülse des oberen Thermometerendes anschlug, das mit Hilfe einer Gummischnur an der horizontalen Befestigungsstange des Kugellagers elastisch fixiert war.

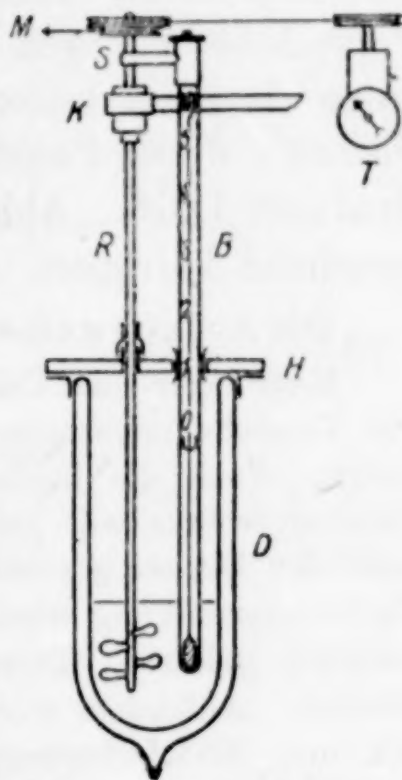


Fig. 1. Calorimeter I.
Maßstab 1 : 9.

Die unmittelbare Beobachtung an einem unversilberten Weinholdbecher zeigte, daß durch den Rührer kein Verspritzen stattfand; dagegen wurde die beim Auflösen von 0,45 g lanthanreichem Mischmetall in $n/1$ -Salzsäure verspritzte Flüssigkeitsmenge durch Aufnehmen mit Filtrierpapier und Wägen zu ungefähr 0,2 g, d. h. etwa 0,1% festgestellt. Noch größer wäre der Verlust bei der mit viel lebhafterer Gasentwicklung verbundenen Auflösung der Hydride geworden. Deshalb wurde 1 ccm Säure durch 1 ccm Vaselineöl ersetzt; beim Rühren trat leichte Schaumbildung auf, die das Verspritzen fast vollständig verhinderte. Bei zwei im übrigen vollkommen parallelen Versuchen ergab sich für die Lösungswärme von Zink ohne Anwendung von Vaselineöl der Wert 30,85 kcal mit Vaselineöl 31,18 kcal, also eine Differenz von ungefähr 1%. Bei Weglassung der Ölschicht ging also eine merkliche Wärmemenge mit den Spritzern verloren.

Die Rührgeschwindigkeit wurde bei fast allen Versuchen mög-

lichst konstant auf 600 Touren in der Minute gehalten. Die Schwankungen betrugen höchstens 10 Touren nach oben und unten.¹⁾

Bei Vergleich des benutzten Beckmannthermometers mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten, in hundertstel Grade geteilten Normalthermometer mit einer von 16,0 bis 23,9⁰²) reichenden Skala ergab sich, daß das Beckmannthermometer innerhalb dieser Temperaturgrenzen und unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen mit hinreichender Genauigkeit anzeigte, solange das Quecksilber nicht über den Skalastrich 3,9⁰ anstieg. Oberhalb dieses Punktes war infolge eines groben Kaliberfehlers der Gradwert 1,013. Ablesungen oberhalb 3,9⁰ wurden deshalb entsprechend korrigiert.

Die Arbeitsweise sei im folgenden kurz erläutert:

Kugellager und Calorimeterdeckel waren in einem bestimmten, durch alle Versuche unveränderten Abstand an demselben Stativ übereinander befestigt. Auch die Stellung des Rührers, des Thermometers und des Gas-einleitungsrohres war genau fixiert. Nun wurde von unten das Dewargefäß unter den Deckel geschoben, so daß es diesen gerade berührte. Durch die Einwurfsvorrichtung wurden aus einer Pipette 250 cm³ Wasser oder Salzsäure einlaufen gelassen. Dieses Volumen wurde durch alle Versuche genau beibehalten. Außerdem wurde Sorge getragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit und die Außentemperatur möglichst übereinstimmten. Nachdem der Rührer 10 Minuten gelaufen war, wurde mit den Ablesungen (alle halbe Minute) begonnen. Während des Versuchs wurde die Zimmertemperatur möglichst gleich gehalten. Nachdem der Gang einwandfrei konstant war, wurde im Augenblick der letzten Ablesung nach Entfernung des Stopfens die Substanz durch einen Trichter eingeworfen, der letztere schnell entfernt, der Stopfen aufgesetzt und weiter abgelesen, bis wieder konstanter Gang auftrat. Die Berechnung der Gangkorrekturen und der wahren Temperaturdifferenz geschah nach dem Verfahren von WALTER ROTH [*Ann.* 373 (1910), 254].

In der folgenden, mit Calorimeter 3 ausgeführten Versuchsreihe wurden Temperatur, Heizdauer und Ablesungsdauer in weiten Grenzen verändert.

Die drei ersten ohne Vaselineöl und die drei letzten mit Vaselineöl ausgeführten Versuche sind unter sich direkt vergleichbar, weil die Calorimeterfüllungen dieselben waren.

Der Versuch h (III) zeigt den Unterschied, der sich ergibt, je nachdem der Zeitpunkt t , 10 oder 5 Minuten nach Beendigung des Heizens angesetzt wird. Im zweiten Fall ist die korrigierte Temperaturerhöhung um 0,7% höher als im ersten. Dies hängt damit zusammen, daß gegen Schluß des Versuches der Temperaturgang praktisch niemals ganz konstant, sondern all-

¹⁾ Eine Änderung der Rührgeschwindigkeit von 300 auf 600 Touren rief eine Gangänderung von etwa + 0,0007⁰ in der halben Minute hervor.

²⁾ Die wenig zahlreichen Messungen oberhalb 23,9⁰ wurden ebenso ausgewertet wie die übrigen.

mählich kleiner wird.¹⁾ Der so entstehenden Unsicherheit suchten wir dadurch zu begegnen, daß wir für die Berechnung der Korrektur, wenn es irgend angängig war, die 20. Temperaturablesung nach dem Einwurf der Substanz als Wert für t_e ansetzten. Bei Innehaltung genau gleicher Versuchsbedingungen waren die Unterschiede in den einzelnen Messungen nicht größer als 0,4‰.

Tabelle 1.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Versuchs- bezeich- nung	Korrig. Tp.-Er- höhung in °C	Heiz- dauer in Min.	Versuchs- dauer von t_a bis t_e ²⁾ in Min.	Elektr. zugeführte Wärme	Spalte 5: Spalte 2 (Kapaz. d. Syst.)	Größte Ab- weichung in Proz.
250 cm ³ Wasser						
A (III)	2,178	4	10	607,7 cal.	279,0	} 0,86
B (III)	3,535	7	13	981,3 „	277,6	
C (III)	1,851	4	8	512,0 „	276,6	
249 cm ³ Wasser + 1 ccm Vaselineöl						
f (III)	3,489	11	15	958,3 cal.	274,7	} 0,66
g (III)	3,171	18	22	866,0 „	273,1	
h (III)	3,151	5	15	866,2 „	274,9	
	3,170	5	10	866,2 „	273,3	

Um den Wasserwert des Calorimeters zu bestimmen, wurden in bekannter Weise genau gemessene Wärmemengen auf elektrischem Wege zugeführt.³⁾ Die Versuchsanordnung ist aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich. Amperemeter A und Voltmeter V waren Präzisionsinstrumente der Firma Hartmann und Braun, Frankfurt am Main. Der Batteriestrom (20 Volt) wurde durch Vorschalten eines Widerstandes w_1 herabgedrosselt. Der zweite Widerstand w_2 von 15 Ω (gleich dem Widerstand des Heizapparates) war bei Stellung II des Dreischalters vom Strom durchflossen; auf diese Weise wurde das Abfallen des Stromes kurz nach dem Einschalten verhindert. Der Heizapparat (H) wurde an zwei Kupferdrähten in das Calorimeter eingeführt und war bei Stellung III des Schalters samt Ampere-

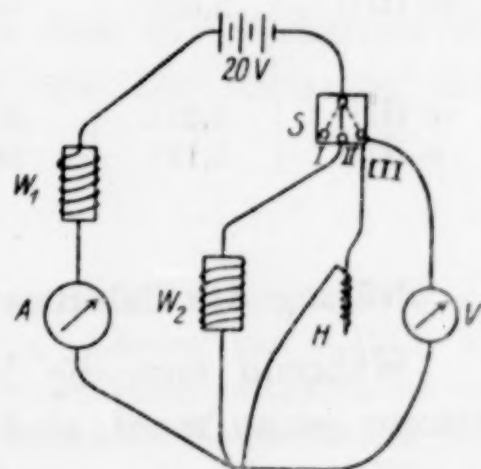


Fig. 2.

Schaltskizze zur Elektrischen Eichung.

¹⁾ Wäre nur die Differenz zwischen der Temperatur der Calorimeterfüllung und der Außentemperatur für den Temperaturgang maßgebend, so müßte dieser praktisch konstant werden. Doch vollzieht sich die Abkühlung des Calorimeterinhalts im Dewargefäß nicht so übersichtlich.

²⁾ t_a ist die Temperatur bei Beginn der Heizung, t_e bei Wiederbeginn des konstanten Ganges.

³⁾ Der Faktor für die Umrechnung der Volt-Ampere-Sekunden in cal wurde zu 0,2390 angenommen.

meter und Voltmeter eingeschaltet; diese wurden alle halbe Minuten abgelesen. Die Versuchsdauer wurde mit einer geeichten Stoppuhr gemessen. Der Heizapparat bestand aus einem Glasröhrchen, durch das ein Kupferdraht geführt und eingeschmolzen war. An das kurze hervorragende Ende des Kupferdrahtes war der eigentliche Heizdraht, ein 25 cm langes Stück Konstantandraht von 15 Ω , angeschmolzen, das auf das durch Erhitzen weich gewordene Glasröhrchen aufgewickelt war. Die Isolation der Windungen wurde durch Streichen mit Zaponlack erreicht. Die Kapazität des 2 g schweren Apparates wurde zu 0,4 angenommen. Als Calorimeterflüssigkeit diente bei Calorimeter 2 [Versuche 19 (III) und 20 (III)] 248,5 g Wasser, bei Calorimeter 3 (die beiden folgenden Versuche) 247,5 g Wasser + 1 cm³ Vaselineöl. Die Daten sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

Elektrische Calorimetereichung.

Versuchs- bezeichnung	Korrig. Temp.- Erhöhung in °C	Zugef. Wärme- menge in cal	Kapazität d. ges. Calorim.	Kapazität der Lösung + Heizapparat	Wasserwert des Calorimeter- gefäßes
(Calorimeter 2)					
19 (III)	2,474	688,9	278,4	248,9	29,5
20 (III)	2,666	743,2	278,8	248,9	29,9
Im Mittel 29,7					
(Calorimeter 3)					
e (III)	3,291	905,7	275,2	248,4	27,3
a (III)	2,127	586,6	275,7	248,4	27,8
Im Mittel 27,5					

Prüfung des Calorimeters mit bekannten Reaktionswärmen.

Während man die Verbrennungswärmen zahlreicher Substanzen genau kennt, sind genaue Messungen von Reaktionswärmen in wäßrigen Lösungen recht selten. Für den gewünschten Vergleich schienen die von RICHARDS mit dem adiabatischen Calorimeter ermittelten Auflösungswärmen¹⁾ einiger Metalle besonders geeignet, nicht nur weil sie besonders sorgfältig gemessen sind, sondern auch weil die Art der chemischen Reaktion dieselbe ist wie bei den von uns untersuchten Vorgängen. Deshalb haben wir die bei der Auflösung von Zink und Magnesium in Salzsäure freiwerdenden Wärmemengen neu bestimmt, mit unserem Calorimeter, aber sonst in möglichst enger Anlehnung an die Versuchsangaben von RICHARDS.

¹⁾ RICHARDS u. BURGESS, *Journ. Am. Chem. Soc.* **32** (1910), 431; The adiabatic determination of the heats of solution of metals in acids.

a) Auflösungswärme des Zinks in Salzsäure.

Zu den Zinkversuchen wurde Zink pro analysi „Kahlbaum“ benutzt. Es stellten sich dadurch Schwierigkeiten ein, daß sich das Zink in der benutzten Salzsäure ($\text{HCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) nur sehr langsam löste. Nach verschiedenen Versuchen gelang es schließlich, durch Vergrößerung der Oberfläche mittels Platthämmern und Zusatz von etwas H_2PtCl_6 -Lösung von bekannter Konzentration die Auflösung in etwa 20 Minuten zu erzwingen. In einer Reihe von Versuchen, die zum Teil ohne Anwendung von Vaselineöl und mit wechselnden Mengen Platinchlorid ausgeführt wurden, ergaben sich für 1 g-Atom Zink

31,16, 31,15 und 31,31 kcal

bei Benutzung des unversilberten Calorimeters 1, und

30,97, 30,85 und 31,18 kcal

mit Calorimeter 2.

Die Ergebnisse der sechs Versuche stimmen unter sich gut überein, obschon die Versuchsbedingungen keineswegs in allen streng dieselben waren. Doch weicht der Mittelwert 31,10 von der von RICHARDS bestimmten Auflösungswärme erheblich ab. Deshalb wurde ein weiterer Versuch ausgeführt, in dem das Verhältnis von Zink zu Säure genau das gleiche war wie bei RICHARDS' entscheidenden Beobachtungen:

Versuch 24 (III).

Wasserwert des Calorimeters 29,7.

Einwurf von 2,083 g Zink. — Anfangstemperatur $19,0^\circ$. — Füllung des Calorimeters: 258,7 g Salzsäure $\text{HCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, 1 cm^3 Lösung von H_2PtCl_6 mit 0,003 g Platin und 1 cm^3 Vaselineöl. Die abgelesene Temperaturdifferenz war $3,843^\circ$, die aus dem Gang und unter Berücksichtigung des Kaliberfehlers rechnerisch korrigierte Temperaturdifferenz $3,926^\circ$.

Es entfallen also:

auf das Calorimeter:	$29,7 \cdot 3,926 = 116,6\text{ cal.}$
„ die Säure:	$258,7 \cdot 3,926.$
	$0,8486^1) = 861,9\text{ „}$
„ das Vaselineöl:	$0,85 \cdot 3,926 \cdot 0,6 = 2,0\text{ „}$
„ die Pt-Lösung:	$1 \cdot 3,926 \cdot 1 = 3,9\text{ „}$
	Sa. $= 984,4\text{ cal.}$

Der Umsetzung von 1 cm^3 Platinlösung mit Zink entsprach eine Wärmetönung von 2,16 cal. Davon ist die Auflösungswärme der verbrauchten Menge Zink ($0,002\text{ g}$) = 0,90 cal abzuziehen: $2,16 - 0,90 = 1,26\text{ cal}$. Um diesen Betrag sind also die 984,4 cal zu vermindern.

¹⁾ Der Wert für die spez. Wärme der Säure ist der Abhandlung von RICHARDS und BURGESS entnommen; für das Vaselineöl wurde das spez. Gewicht zu 0,85, und die spez. Wärme zu 0,6 angenommen.

Endlich sind noch die in Form von Verdampfungswärme entführten cal¹⁾ zuzuzählen. Dieser Korrektur wurden Versuche von RICHARDS und BURGESS zugrunde gelegt, die festgestellt hatten, daß beim Durchleiten von einem Liter Gas durch eine Säure $\text{HCl} \cdot 200\text{H}_2\text{O}$ von 18° ein Wärmeverlust von 9,54, und bei Anwendung einer Säure $\text{HCl} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ein solcher von 9,52 cal auftrat. Da beim Auflösen von 2,083 g Zink 0,71 Liter Wasserstoff frei werden, so beträgt die Korrektur

$$0,71 \cdot 9,52 = 6,8 \text{ cal.}$$

Es werden entwickelt

$$984,4 - 1,3 + 6,8 = 989,9 \text{ cal von 2,083 g Zink.}$$

Bei der Auflösung von 1 g-Atom Zink (= 65,87 g) werden also frei:

$$\underline{31,07 \text{ kcal.}}$$

Der Wert stimmt mit dem Mittelwert 31,10 der früheren sechs Versuche gut überein, liegt aber 2,9% höher als der von RICHARDS gefundene (30,19).

b) Auflösungswärme des Magnesiums in Salzsäure.

Reines Magnesium²⁾ wurde in Salzsäure ($\text{HCl} \cdot 200\text{H}_2\text{O}$) aufgelöst, wobei die Mengenverhältnisse genau die von RICHARDS angegebenen waren. Das bandförmige Metall wurde an einem Platindraht befestigt und so unter die Flüssigkeitsoberfläche gehalten. Die gemessene auf 1 g-Atom Magnesium umgerechnete Wärmetönung betrug

$$111,97 \text{ und } 112,22 \text{ kcal,}$$

im Mittel 112,1 kcal, während RICHARDS 110,2 angibt.

Die mit unserem Calorimeter bestimmten Werte liegen also 2,9% (Zn) und 1,7% (Mg) höher als die von RICHARDS. Für so große Unterschiede ist in keinem der beiden Verfahren eine Ursache erkennbar. In dem ausführlich besprochenen Versuch mit Zink betrug die gesamte Korrektur für die Temperaturdifferenz nur 2,1%, bei den elektrischen Eichversuchen nur 1,0—1,2%. Wir haben deshalb bei den später von uns ausgeführten Messungen die mit unserem Calorimeter erhaltenen Werte als richtig angesehen. Sollten die Zahlen dadurch um 2—3% zu hoch ausgefallen sein, so würde sich doch an den wesentlichen Ergebnissen dieser Arbeit nichts ändern.

Eine Nachprüfung der von RICHARDS gemessenen Auflösungs Wärmen wäre schon deshalb erwünscht, weil jede Unsicherheit dieser

¹⁾ Von RICHARDS „cooling effect“ genannt.

²⁾ Eine von Herrn ALFRED MÜLLER ausgeführte Analyse ergab, daß außer 0,20% Si keine Verunreinigungen vorhanden waren.

Größen in zahlreiche thermochemische Gleichungen eingeht. Zwar werden RICHARDS' Werte in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Auflage) angeführt. Für die Ableitung anderer thermochemischer Daten aber werden noch die zum Teil stark abweichenden Daten seiner Vorgänger (THOMSEN u. a.) benutzt.¹⁾

Die Bestimmung der Dichte.

Für die Dichtebestimmungen wurde das von J. JOHNSTON²⁾ für die Bestimmung der spez. Gewichte fester Körper angegebene Pyknometer³⁾ benutzt, und dabei nach den von ihm ausführlich gegebenen Vorschriften verfahren. Das Pyknometer hat den Vorteil einer großen Einfüllöffnung bei sehr großer Genauigkeit. Der elektrisch geheizte Thermostat wurde auf 25,00° ($\pm 0,05^\circ$) C gehalten. Nach einiger Übung gelang es, die anfangs beträchtlichen Schwankungen der Wägungen auf 0,2 mg zu verringern. Die Zeit zwischen dem Herausnehmen aus dem Thermostaten und dem Wägen war bei Xylol- und Wasserfüllung 15 Minuten; bei Füllung mit hochsiedendem Petroleum wurden erst dann genaue Werte erhalten, als die nach dem Abwischen noch äußerlich anhaftenden Petroleumreste durch Aufblasen von Luft entfernt wurden.

Als indifferente Flüssigkeiten dienten

Xylol	von der Dichte	0,8499	und
Petroleum	„ „ „	0,8055.	

Beide waren durch Destillieren und Aufbewahren über Natrium sorgfältig getrocknet. Die Berechnung geschah in bekannter Weise. Zur Probe wurde die Dichte von reinem Natriumchlorid mit Xylol bestimmt. Mit zwei verschiedenen Pyknometern ergaben sich die Werte

2,1599	und	2,1615.
--------	-----	---------

Der Mittelwert 2,161 stimmt mit dem in der Literatur⁴⁾ angegebenen genau überein.

¹⁾ Vgl. z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 1519, Anm. 2, S. 1520, Anm. 1 und S. 1522, Anm. 1. Die weiter unten beschriebene, bei Cer, Lanthan und Praseodym gemachte Beobachtung, daß die Auflösungswärmen dieser Metalle je nach ihrer thermischen Vorbehandlung um mehrere Prozente schwanken, zeigt, worin die Abweichung unserer und der RICHARDS'schen Werte möglicherweise begründet sein kann. Zur Frage der Lösungswärmen von Metallen in Salzsäure vgl. auch BILTZ u. HOHORST, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 16 und BILTZ u. WAGNER, daselbst 134 (1924), 10; ferner die erst während der Korrektur erschienene Abhandlung von ROTH u. CHALL, *Z. f. El.* 34 (1928), 192.

²⁾ JOHN JOHNSTON u. L. H. ADAMS, *Z. anorg. Chem.* 76 (1912), 279.

³⁾ Die Pyknometer wurden von der Firma Wilh. K. Heinz, Stützerbach i. Thüringen geliefert.

⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch - Chemische Tabellen*, 5. Aufl., 1923, S. 303, $d_4^{25} = 2,161$.

Bildungswärme des Cerhydrids.

Für das in dünnen Stangen vorliegende Cermetall, das von den Chemischen Fabriken Kunheim & Co., A.-G., Berlin, bezogen war, hatte die Firma folgende Analysenergebnisse angegeben: $\text{Ce} = 94,9\%$, $\text{La (Nd, Pr, Y)} = 4,2\%$, $\text{Fe} = 0,35\%$, $\text{Si} = 0,27\%$. Die Richtigkeit des Cergehaltes hatte sich schon früher bei einer Nachprüfung ergeben.

Die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Sättigungswerte sind in cm^3/g :

209,7,	202,4,	201,8,	200,7,	205,5,
199,1,	214,7,	210,8,	210,1.	

Der höchste Wert 214,7 stimmt also mit dem höchsten von SIEVERTS und MÜLLER-GOLDEGG¹⁾ erhaltenen Wert 214,6 sehr gut überein. Die Sättigung wurde unter Berücksichtigung früherer Versuche in der Weise vorgenommen, daß das Metall zunächst im Vakuum im Porzellanrohr umgeschmolzen, und dann bei einer Temperatur von einigen hundert Grad Wasserstoff zugegeben wurde. Der Wasserstoffdruck wurde bis zur völligen Abkühlung auf einer Atmosphäre gehalten. Es ergaben sich insofern Schwierigkeiten, als sich das Metall beim Schmelzen an das Porzellan des Schiffchens oder Rohres ansetzte, so daß auch Teile des Hydrids nur schwierig in das Calorimeter übergeführt werden konnten. Nun ist aber Cerhydrid eine Substanz, die durch Sauerstoff leicht angegriffen wird und sich in direkter Berührung mit Luft augenblicklich entzündet. Das Cer wurde deshalb in den Versuchen 83/85 III und 84/86 II zunächst in einem Magnesiaschiffchen bei 900° im Vakuum umgeschmolzen und nach dem Erkalten herausgebrochen.²⁾ Nachdem etwa anhaftende Teilchen des Schiffchens entfernt waren, wurde das Metall rasch wieder ohne Schiffchen in das Absorptionsrohr gebracht und nach schwachem Anwärmen mit Wasserstoff beladen. Allerdings war nun eine vollständige Sättigung nicht mehr zu erreichen. Das Hydrid wurde durch einen Trichter in das Calorimeter eingeworfen. Bei Versuch 10/11 III gelang ausnahmsweise der Einwurf aus einem etwa 5 cm langen, einseitig geschlossenen Porzellanröhrchen, das in das größere eingelegt, und in dem auch das Umschmelzen bei 900° vorgenommen worden war. Das Hydrid war bröckelig zerfallen und von dunkler, beinahe schwarzer Farbe.

¹⁾ SIEVERTS u. MÜLLER GOLDEGG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 73.

²⁾ Vgl. Tabelle 3.

Zu den Lösungsversuchen wurde 2 n-Salzsäure verwendet, deren spez. Wärme 0,882 ist.¹⁾ Für den Verdampfungseffekt wurden wiederum 9,52 cal/1 Liter Gas eingesetzt. Die genauen Versuchsdaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Cer.

Calorimeter 2. Calorimeterfüllung 249 cm³(= 257,3 g) 2 n-Salzsäure + 1 cm³ Vaselineöl.

Versuchs-Nr.	Anfangs-temp. bei der Auflösung in °C	An-gewandte Menge Metall in g	Ge-messene Temp.-Erhöhung (korrig.) in °C	Absorb. cm ³ (NPT) Wasser-stoff für 1 g	Lösungs-wärme für 1 g Metall in cal (m. Korrekt. f. Ver-dampfg.)	Bildungswärme für 1 g Metall in cal
36 II	16	0,5928	2,852	0,0	1241,1	—
75 II	20	0,5992	2,831	0,0	1219,0	—
76 II	20	0,5564	2,648	0,0	1227,7	—
81 II	17	0,5864	2,737	0,0	1204,1	—
82 II	17	0,5931	2,764	0,0	1202,3	—
83/85 II	17	0,8703	2,694	205,5	802,1	401,1
84/86 II	17	0,7503	2,304	199,1	794,9	408,3
10/11 III	19	0,7993	2,463	214,7	797,8	405,4

Die drei ersten Versuche ergaben für die Lösungswärme des Metalls zunächst starke Schwankungen; der Mittelwert lag bei 1229 cal für 1 g Metall. Nach dem Umschmelzen und langsamen Abkühlen wurden gut übereinstimmende, niedrigere, vielleicht einem stabileren Zustand entsprechende Werte gefunden: im Mittel 1203,2 cal. Der Wert für das umgeschmolzene Cer ist über 2% kleiner als der für das nicht vorbehandelte.

Legt man für die Cerwasserstoffe den der höchsten Sättigung entsprechenden, einem sehr zuverlässigen Versuch entstammenden Wert 797,8 cal und für das Metall den kleineren Wert 1203,2 cal zugrunde, so ergibt sich die Bildungswärme des Hydrids aus 1 g Metall und 215 cm³ H₂ zu

$$1203,2 - 797,8 = \underline{405,4 \text{ cal.}}$$

Für die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff durch 0,75 Gramm-atome Cer (Ce = 140,25) ergibt sich die Reaktionswärme zu

$$\underline{42,26 \text{ kcal.}}$$

¹⁾ Die spez. Wärme der Salzsäure wurde aus einer Kurve entnommen, die unter Benutzung der im „LANDOLT-BÖRNSTEIN“ (5. Aufl., S. 1261) angegebenen Werte gezeichnet wurde.

Dichte des Cers und des Cerwasserstoffs.

Die Dichtebestimmungen (vgl. Tabelle 4) für unvorbehandeltes Cer und für im Vakuum umgeschmolzenes Cer unterscheiden sich um 1,8%. Da das Cer kleine Mengen Gase gelöst enthielt, schloß vielleicht auch das umgeschmolzene Material noch kleine Hohlräume ein, so daß die wahre Dichte noch etwas größer ist.¹⁾

Tabelle 4.

Dichte von Cer und Cerwasserstoff in Petroleum von der Dichte 0,8055.

Versuchsnummer	Angewandte Substanzmenge in g	cm ³ H ₂ für 1 g Metall	Dichte bei 25°	Bemerkungen
65 II	0,8030	0,0	6,6146	Nicht umgeschmolzen
72 II	0,8774	0,0	6,7338	Umgeschmolzen
74 II	0,8929	202,4	5,60	Farbe grauschwarz, bröcklig zerfallen
79 II	0,8556	201,2	5,42	
80 II	0,9911	200,7	5,71	
15 III	0,7692	210,1	5,49	

Das Umfüllen des Hydrids in das Pyknometer geschah bei den Versuchen 74 II, 79 II und 80 II in folgender Weise:

Das Schiffchen, in dem die H₂-Beladung vorgenommen worden war, wurde aus dem H₂-gefüllten Porzellanrohr in einen von CO₂ durchströmten Exsiccator gebracht. Das Material wurde mittels eines Pinsels auf ein Kartenblatt gestreift und in das Pyknometer eingeworfen. Danach wurde sofort Petroleum aufgegossen. Bei Versuch 15 III wurde das Hydrid aus einem Porzellanröhrchen, in dem die H₂-Beladung vorgenommen worden war, durch einen Trichter in das Pyknometer eingeworfen. Da Oxydation des Produktes zu hohe, Auftreten von Gasblasen zu tiefe Werte für die Dichte ergeben würde, so wurde der Mittelwert 5,55 als richtig angenommen. Die Zuverlässigkeit ist wegen der großen Luftempfindlichkeit des Cerhydrids geringer als später bei Praseodym und „Lanthan“.

Die Verringerung der Dichte bei der Wasserstoffaufnahme bis zur Sättigung ist, wenn man für das Metall den Wert 6,734 und für den Cerwasserstoff den Wert 5,55 zugrunde legt, 17,5% und dementsprechend die Vergrößerung des spezifischen Volumens 21,6%.

Bildungswärme des Praseodymhydrids.

Das benützte Material stammte von einem in der Sammlung des Frankfurter Chemischen Instituts vorhandenen, vermutlich von

¹⁾ KREMERS u. BEUKER, *Trans. Am. Elect. Soc.* **47** (1925), geben $d_{15}^0 = 6,77$.

MUTHMANN herrührenden kompakten Stück. Um den Reinheitsgrad beurteilen zu können, wurden Proben davon in Salzsäure aufgelöst, und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Dabei hinterblieb eine ganz geringe Menge von schwarzen Flocken. Es wurden entwickelt auf 0,1436 g Praseodym 34,30 cm³, auf 0,1365 g Pr 32,71 cm³ Wasserstoff von Normalbedingungen, auf 1 g Metall also 238,87 und 239,62 cm³. Legt man als Atomgewicht 140,6 zugrunde, so sind 239,10 cm³ H₂ zu erwarten.

Da das Praseodym bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff nicht zur Reaktion gebracht werden kann — auch nicht nach vorherigem Umschmelzen —, so blieb nur übrig, das Metall in Wasserstoff auf höhere Temperatur zu erhitzen und abkühlen zu lassen. SIEVERTS und ROELL¹⁾ haben die von ihnen auf diesem Wege erhaltenen Werte nicht als Sättigungswerte angesehen, weil in ihren Versuchen das Metall unterhalb 300° sehr langsam reagierte. Unter gleichen Bedingungen erhielten wir Werte bis zu 223,7 cm³ für 1 g, also Zahlen, die die höchsten Absorptionswerte des Cers und des lanthanreichen Mischmetalls noch um ein Geringes übertreffen. Damit ist nun die Ähnlichkeit der drei Metalle in ihrem Verhalten gegen H₂ eine vollständige geworden. Auf welche Ursache bei unseren Versuchen die hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zurückzuführen ist, läßt sich einstweilen ebensowenig erklären, wie in anderen Fällen das unerwartete Auftreten störender Reaktionshemmungen. Doch scheint dabei die Reinheit des Wasserstoffs eine wichtige Rolle zu spielen. Das gesättigte Hydrid hatte nicht mehr die Spur metallisches Aussehen und war vollständiger, als es bei Cer und Lanthan beobachtet wurde, zu einem schwarzen Pulver zerfallen, das sich in Berührung mit Luft sofort entzündete.²⁾ Die Wärmeentwicklung war dabei so stark, daß sich beim Ausstreuen auf Glas jedes kleinste Körnchen in dieses einbrannte. Die Sättigung wurde immer in der Weise ausgeführt, daß das Praseodym bei Zimmertemperatur mit H₂ in Berührung gebracht und langsam erhitzt wurde. Die Absorption setzte regelmäßig bei 350° ein und verlief, wenn man nicht stärker erhitzte oder abkühlen ließ, langsam zu Ende. Wenn man rasch weiter erhitzte, verlief sie immer schneller und schließlich fast augenblicklich. Die erreichten Sättigungswerte waren: 207,8; 209,6; 223,7; 223,2; 218,7; 210,2; 220,3 cm³ H₂ auf 1 g Metall.

¹⁾ SIEVERTS und ROELL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1926), 261.

²⁾ Die von SIEVERTS und ROELL dargestellten, wasserstoffärmeren Produkte waren nicht pyrophor.

Tabelle 5. Praseodym.

Calorimeter 2. Calorimeterfüllung: 249 cm³ 2n-Salzsäure (= 257,7 g)
+ 1 cm³ Vaselineöl.

Versuchs- nummer	Anf.- Temp. bei d. Auflsg. in °C	Angew. Menge Metall in g	Gemess. Temp.- Erhöhung (korrig.) in °C	Absorb. cm ³ H ₂ für 1 g Metall	Lösungs- wärme für 1 g Metall in cal (mit Korrekt. f. Verdampfg.)	Bildungs- wärme f. 1 g Metall in cal
89 II	17,5	0,4965	2,390	0,0	1241,7	— *)
90 II	18	0,4114	1,976	0,0	1238,9	— *)
91 II	18	0,6026	2,799	0,0	1198,3	— **)
92 II	18	0,4975	2,311	0,0	1198,4	— **)
5/7 III	18	0,7396	2,327	218,7	814,5	383,9
8/9 III	18	0,7416	2,346	210,2	818,2	379,5
12/13 III	18	0,7023	2,222	220,3	819,0	379,4

*) Nicht vorbehandelt.

**) Umgeschmolzen.

Die calorimetrischen Daten der Praseodymversuche sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Nach den beim Cer gemachten Erfahrungen war auch hier ein Unterschied in der Lösungswärme von umgeschmolzenem und nicht umgeschmolzenem Metall zu erwarten. Für nicht vorbehandeltes Metall wurden im Mittel 1240,3 cal gefunden, für das bei 1050° im Vakuum umgeschmolzene Material 1198,4 cal. Die Differenz der Mittelwerte $1240,3 - 1198,4 = 41,9$ cal entsprechend 3,5%, ist beim Praseodym größer als bei Cer und „Lanthan“. Die Vorgeschichte des wahrscheinlich ebenfalls auf elektrolytischem Wege gewonnenen Materials war unbekannt.

Die Darstellung des Praseodymhydrids wurde in einem 5 cm langen, einseitig geschlossenen Porzellanröhrchen vorgenommen, welches, mit der offenen Seite voran, in das große Absorptionsrohr eingeschoben wurde (vgl. S. 10). Auf diese Weise war es möglich, das mit Wasserstoff gefüllte Rohr kurz vor dem Einwurf zu öffnen und das kleine Rohr durch Umdrehen in die Hand fallen zu lassen, so daß das Hydrid kaum mit der Luft in Berührung kam. Die Auflösungswärme des Hydrids, bezogen auf 1 g Metall, war im Mittel 817,5 cal.

Für die Berechnung der Bildungswärme des Praseodymhydrids ist die Auflösungswärme des umgeschmolzenen Metalls zu 1198,4 cal angenommen. Bei der Absorption von 216 cm³ H₂ durch 1 g Praseodym werden also $1198,4 - 817,5 = 380,9$ cal frei. Für die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in 0,74 g-Atom Praseodym (Pr = 140,6) ergibt sich die Reaktionswärme zu 39,52 kcal.

Dichte des Praseodyms und des Praseodymwasserstoffs.

Als spezifisches Gewicht des Praseodyms wurde für das nicht vorbehandelte Metall 6,3615, für das umgeschmolzene 6,5142 gefunden.¹⁾ Die Differenz zwischen den beiden Werten beträgt 2,4%; es ist interessant, daß dieser großen Differenz in den Dichten auch ein großer Unterschied (3,5%) in den Lösungswärmen entspricht.

Die Werte für die spezifischen Gewichte des Praseodymwasserstoffs sind sehr zuverlässig. Das Hydrid ließ sich, weil pulverförmig, sehr leicht aus dem beschriebenen 5 cm langen Porzellanrohr durch einen Trichter in das Pyknometer einwerfen. Auch hier wurde in einem großen Exsiccator in strömender Kohlensäure gearbeitet. Der Mittelwert der beiden Messungen war 5,56. Legt man die Dichte des umgeschmolzenen Metalls zugrunde, so errechnet sich für die Sättigung mit Wasserstoff eine Verringerung der Dichte um 14,6% und eine Zunahme des spezifischen Volums um 16,9%.

Tabelle 6.

Dichte von Praseodym und Praseodymwasserstoff in Petroleum von der Dichte 0,8055.

Versuchsnummer	Angewandte Substanzmenge in g	cm ³ H ₂ für 1 g Metall	Dichte bei 25°	Bemerkungen
87 II	1,5032	0,0	6,3615	Nicht umgeschmolzen
88 II	1,5888	0,0	6,5142	Umgeschmolzen
3 III	1,0824	223,7	5,5736	} Schwarzes Pulver
4 III	0,9212	223,2	5,5526	

Die Bildungswärme des „Lanthan“-Hydrids.

Das schon bei früheren Untersuchungen benutzte lanthanreiche Mischmetall wurde von der Firma Kuehne & Co., A.-G., Berlin, in Stangen von 3 mm Durchmesser geliefert. Die Firma gab folgende Analysendaten an: Ce 10,2%, La (Pr, Nd, Yttererden) 84,3%, Fe 0,9%, Al 0,6% und Si 0,2%. Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Proben ausgeführt. Alle drei reagierten mit Wasserstoff ohne Vorbehandlung. Die Absorption wurde durch schwaches Erwärmen eingeleitet und bei Zimmertemperatur zu Ende geführt.

Bei den zu den verschiedensten Zwecken vorgenommenen Versuchen wurden bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von Atmosphärendruck folgende Sättigungen erreicht: 213,4; 211,4; 208,3;

¹⁾ WIERDA u. KREMERS, *Trans. Amer. El. Soc.* 48 (1925), VIII, geben $d_{25} = 6,60$.

217,1; 200,6; 214,0; 219,6; 210,1; 213,7; 213,9; 222,8 und 222,7 cm³ H₂ von 1 g Metall. Der höchste Wert 222,8 unterscheidet sich kaum von dem von SIEVERTS und MÜLLER-GOLDEGG¹⁾ gefundenen (223,8). Auch das früher bei der Absorption beobachtete Auseinanderblättern des Metalls zu grauschwarzen Lamellen wurde bestätigt. Im folgenden wird das Material der Einfachheit halber als „Lanthan“ bezeichnet.

Die Auflösung der Proben geschah in 249 cm³ (= 253,3 g) 1 n-Salzsäure + 1 cm³ Vaselineöl.²⁾ Die spezifische Wärme der Säure wurde zu 0,939 angenommen.³⁾ Die Lösungswärme des unvorbehandelten „Lanthans“ wurde zu 1201,0 cal für 1 g gefunden. Dagegen ergab eine im Vakuum umgeschmolzene Probe 1184,1 cal, also einen um 1,4 % niedrigeren Wert.

Tabelle 7. „Lanthan“.
Calorimeter 2.

Versuchsnummer	Anfangstemp. bei der Lsg. in °C	Angew. Menge Metall in g	Korrig. Temp.-Erhöhung in °C	Absorbierte cm ³ Wasserstoff (NPT) für 1 g Metall	Lösungswärme, bezogen auf 1 g Metall in cal	Bildungswärme, bezogen auf 1 g Metall in cal
1	19	0,5737	2,586	0,0	1199,6*)	0,0
2	19	0,6764	3,056	0,0	1203,3 *)	0,0
3	20	0,5365	2,355	0,0	1182,5 **	0,0
4	17	0,5164	2,280	0,0	1185,7 **)	0,0
11	21	0,8998	2,718	200,6	813,1	372,1
12	20	1,0574	3,199	205,3	807,5	377,4
13	26	0,7164	2,127	215,4	799,5	384,6

*) Nicht vorbehandelt.

**) Umgeschmolzen.

Die Lösungswärme des gesättigten „Lanthan“wasserstoffs ergibt sich aus Versuch 13 der Tabelle 7 zu 799,5 cal (auf 1 g Metall bezogen); die Werte für die fast gesättigten Produkte (Versuch 11 und 12) kommen diesem sehr nahe.

Bei der Berechnung der Bildungswärme ist hier wiederum die Lösungswärme des umgeschmolzenen Metalls zugrunde gelegt. Bei der Aufnahme von 215 cm³ Wasserstoff durch 1 g „Lanthan“ werden also: $1184,1 - 799,5 = 384,6$ cal frei.

¹⁾ SIEVERTS u. MÜLLER-GOLDEGG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 73.

²⁾ Das lanthanreiche Mischmetall löste sich in der 1 n-Salzsäure ungefähr ebenso rasch wie das Cer und das Praseodym in 2 n-Säure.

³⁾ Vgl. S. 11, Anmerkung 1.

Setzt man das mittlere Atomgewicht des Mischmetalls = 139,0 (Atom-Gew. des Lanthans), so beträgt die Lösungswärme von 1 Mol Wasserstoff in 0,75 g-Atom „Lanthan“ 40,09 kcal.¹⁾

Das hier benutzte lanthanreiche Mischmetall war die einzige Probe, die ohne Vorbehandlung bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff reagierte. Aus diesem Grunde war sie schon in einer früheren Untersuchung¹⁾ benutzt worden, um die Eigenschaften von Produkten kennenzulernen, die bei teilweiser Sättigung mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur entstehen. Es hatte sich dabei ergeben, daß bei beschränkter Absorption ein der Menge des absorbierten Wasserstoffs entsprechender Anteil des Metalls in die gesättigte feste Lösung übergeführt wurde, während der Rest des Metalls unangegriffen blieb. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur gingen Mischungen aus gesättigter fester Lösung und Metall in homogene (ungesättigte) feste Lösungen über.

Dichte des „Lanthans“ und des „Lanthan“wasserstoffs.

Die Dichte des Metalls war 6,689. Im Gegensatz zu Cer und Praseodym konnte beim Umschmelzen keine Zunahme der Dichte beobachtet werden; in einem Fall wurde sie sogar geringer. Das „Lanthan“ gab beim Umschmelzen im Vakuum erhebliche Gasmengen (7 cm³ für 1 g) ab, und zeigte nach dem Erstarren kleine Hohlräume.

Tabelle 8.

Dichte von Lanthan und Lanthanwasserstoff in Petroleum (d = 0,8055).

Versuchsnummer	Angewandte Menge Substanz in g	Absorbierte cm ³ H ₂ für 1 g	Dichte bei 25°	Bemerkungen
3 I	2,0501	0	6,686	} Nicht umgeschmolzen
53 II	2,0084	0	6,688	
72 II	1,2277	0	6,687 ²⁾	
43 II	0,8487	210	5,86	} Umgeschmolzen
38 II	0,8307	214	5,90	
44 II	0,9049	214	5,82	
63 II	0,8311	223	5,87	
70 II	0,8902	223	5,78	

¹⁾ Bei der Berechnung der Bildungswärmen in der vorläufigen Mitteilung [Z. Elektrochem. 32 (1926), 109] ist für die Auflösungswärme des Lanthans noch der Wert für nicht umgeschmolzenes Metall benutzt worden. Die Bildungswärme des gesättigten Hydrids ist dort deshalb etwas größer angegeben, als in der vorliegenden Abhandlung. Auch haben wir jetzt die Korrektur für die bei der Absorption geleistete Arbeit fortgelassen.

²⁾ KREMERS u. STEVENS, Journ. Amer. Chem. Soc. 45 (1922), 614, geben $d_{15} = 6,16$ für reines Lanthan.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 172.

Die Dichtebestimmung des gesättigten Lanthanwasserstoffs war selbst in sorgfältig mit Na getrocknetem Xylol nicht möglich, weil ununterbrochen H_2 -Bläschen auftraten. Bei Anwendung von Petroleum, das über Na getrocknet und destilliert worden war, ließ sich dieser Übelstand eigentümlicherweise vermeiden.

Die Sättigung wurde innerhalb des Porzellanrohres in kleinen Glasbirnen vollzogen, die mit ihrer Öffnung genau auf die des Pyknometers paßten, so daß das Überfüllen des Produktes in einer CO_2 -Atmosphäre leidlich gut vonstatten ging.

Die Ergebnisse schwankten etwa $\pm 1\%$ um den Mittelwert (Tabelle 8). Aus demselben Grund wie beim Cer wurde der Mittelwert 5,83 für richtig angesehen.

Die Abnahme der Dichte bei der Sättigung mit Wasserstoff beträgt $12,8\%$, die Zunahme des spez. Volumens $15,4\%$.

Dichte des Titans und des Titanwasserstoffs.

Das Material war ein von Herrn Dr. HUBER aus Titan-tetrachlorid und Natrium dargestelltes, tropfenförmig geschmolzenes Produkt. Der Titangehalt hatte sich nach zwei verschiedenen Verfahren zu 98,8 und 99,3% ergeben.

Die Dichtebestimmung ergab für das Metall 4,523, in guter Übereinstimmung mit dem im LANDOLT-BÖRNSTEIN¹⁾ angegebenen Wert 4,50.

Die in gleicher Weise wie bei den seltenen Erdmetallen vorgenommene Sättigung mit Wasserstoff verlief sehr glatt. Es wurden von 1 g Metall $375,5 \text{ cm}^3$ Wasserstoff²⁾ von Normalbedingungen absorbiert; auf 1 Atom Titan (Atomgew. = 48,1) kommen also 1,62 Atome Wasserstoff.

Die Dichtebestimmung ergab für das Hydrid 3,912.

Das spezif. Gewicht wird also bei der Aufnahme der angegebenen H_2 -Menge um $13,5\%$ kleiner, das spez. Volumen um $15,5\%$ größer (vgl. auch Tabelle 9).

Versuche zur Bestimmung der Dichte des Thorwasserstoffs und des Zirkonwasserstoffs.

Das benutzte Thorium war durch Reduktion von Tetrachlorid mit Natrium dargestellt und lag als graues Pulver vor. Außer 3% Thordioxyd enthielt es keine Verunreinigungen.

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 290. Vgl. auch L.-B., 1. Ergänzungsband 1927, S. 171.

²⁾ Es werden bisweilen noch größere H_2 -Mengen aufgenommen; der höchste bis jetzt gemessene Wert ist 407 cm^3 für 1 g Titan. Vgl. HUBER, KIRSCHFELD u. SIEVERTS, Ber. 59 (1926), 2891.

Seine zu 10,982 bestimmte Dichte stimmt mit dem von LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Wert 11,00 gut überein.

Die Darstellung des Thorwasserstoffs verlief, nachdem das Material im Vakuum auf 1100° erhitzt worden war, sehr glatt; es wurden auf 1 g Metall $156,5 \text{ cm}^3$ Wasserstoff absorbiert, auf 1 g-Atom (= 231,1 g) Thor also 3,24 g-Atome Wasserstoff. Der Wert ist rund 10% höher als der von SIEVERTS und ROELL¹⁾ angegebene Wert (142 cm^3 auf 1 g). Auch war die Luftempfindlichkeit des Produkts viel größer, als sie früher beobachtet worden war. Das Material entzündete sich an der Luft augenblicklich und war bei weitem die luftempfindlichste der von uns beobachteten Metallwasserstoffverbindungen. Dies ist auch der Grund, weshalb wir von einer Dichtebestimmung vorläufig Abstand genommen haben. (Vgl. die Tabelle 9.)

Tabelle 9.

Versuchsnummer	Angewandte Substanzmenge in g	$\text{cm}^3 \text{ H}_2$ für 1 g Metall	Dichte bei 25°	Pyknometerflüssigkeit
46 III a	1,4701 Ti		4,5234	Xylol
46 III b	0,7081 Ti(H)	375,5	3,9121	
55 II	1,3415 Vd		5,6844	
93 II	1,2005 Vd(H)	122,5	5,3025	Petroleum
Vd IV a	1,8172 Vd		5,9836	
Vd IV b	1,0581 Vd(H)	46,3	5,8686	
46 III	1,4694 Th		10,982	Xylol
47 III	Th(H)	156,5	Dichtebestimmung nicht gelungen	

Außerdem wurde versucht, die Dichte des Zirkonwasserstoffs zu bestimmen.

Das aus ZrCl_4 und Natrium hergestellte Metall hatte die Dichte 6,277. Bei der Absorption nahm 1 g Metall $194,3 \text{ cm}^3$ Wasserstoff auf.²⁾ Die Dichte des Produktes lag bei 5,777 und war somit 8% kleiner als die des Metalls. Die früher von WEDEKIND³⁾ gegebenen Zahlen (6,44 für das Metall und 5,47 für das Hydrid) weichen erheblich ab. Auch neuere Bestimmungen⁴⁾ haben für das Metall einen höheren Wert ergeben. Wahrscheinlich war das von uns benutzte Metall weniger rein. Wir haben die Zahlen trotzdem mitgeteilt, weil sie die Verringerung der Dichte durch die Wasserstoffaufnahme deutlich zeigen.

¹⁾ SIEVERTS u. ROELL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 289.

²⁾ In Übereinstimmung mit dem höchsten, früher gemessenen Absorptionswert. SIEVERTS u. ROELL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 293.

³⁾ WEDEKIND, *Ann.* **395** (1913), 149.

⁴⁾ DE BOER u. FAST, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **156** (1926), 7.

Die Dichte des Vanadinwasserstoffs.

Das Vanadin lag in zwei Proben vor. Ein weißes und kristallinisches Metall¹⁾ war von dem Forschungslaboratorium von Siemens u. Halske zur Verfügung gestellt. Die Dichtebestimmung dieses Materials ergab 5,6844, in guter Übereinstimmung mit dem von LANDOLT-BÖRNSTEIN gegebenen Wert 5,69.

Das daraus hergestellte Vanadinhydrid²⁾ hatte einen H₂-Gehalt von 122,6 cm³ für 1 g, d. h. 0,56 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Vanadin (Atomgew. 51,0). Sein spezif. Gewicht wurde zu 5,303 bestimmt. Bei der Sättigung mit Wasserstoff hatte eine Abnahme der Dichte um 6,7% und eine Zunahme des spezif. Volums um 7,2% stattgefunden.

Ein aus Vanadintetrachlorid durch Reduktion mit Natrium hergestelltes Vanadin ergab die wesentlich höhere Dichte 5,98.³⁾ Das Material (mit 99,0% Vanadin, der Rest war vermutlich Sauerstoff) war viel reiner als das von Siemens u. Halske; doch war es weniger aktiv gegen Wasserstoff. Ein daraus erhaltenes Vanadinhydrid mit nur 46,3 cm³ Wasserstoff auf 1 g Metall hatte die Dichte 5,869. Auch hier ist also die Verringerung der Dichte sehr deutlich (vgl. Tabelle 9).

Chromwasserstoff.

Zu den Versuchen stand ein von der Firma Heraeus-Vakuum-schmelze A.-G. in Hanau auf elektrolytischem Wege dargestelltes Chrom zur Verfügung.⁴⁾ Es lagen zwei Proben vor, von denen die eine (A) frei von Wasserstoff war, während die andere (B) erhebliche Mengen Wasserstoff enthielt. Schon durch Erwärmen auf 100° wurde vollständige Gasabgabe erreicht. Auf 1 g Metall wurden durchschnittlich etwa 60 cm³ Wasserstoff abgegeben. Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, war der Wasserstoff in der Metallprobe B keineswegs gleichmäßig verteilt. Desgleichen zeigt die Tabelle, daß (abweichend von den Angaben von HÜTTIG) die Gewichtsabnahme kleiner war, als sich aus der abgegebenen Wasserstoffmenge berechnete. Das Chrom nahm, wenn es nach dem Austreiben des

¹⁾ Eine Analyse von Herrn S. HALBERSTADT ergab 93,2% Vd und 1,0% Fe.

²⁾ Vgl. *Ber.* 59 (1926), 2892, Tabelle 1.

³⁾ Während RUFF u. MARTIN [*Z. angew. Chem.* 25 (1912), 49] durch Extrapolation für die Dichte des reinen Vanadins 5,688 fanden, geben PRANDTL u. MANZ [*Z. anorg. Chem.* 79 (1913), 209] für ein 96%iges Metall den Wert 5,82.

⁴⁾ Die Herstellungsweise ist von HÜTTIG, der dasselbe Material benutzte, in der Abhandlung „Zur Kenntnis des Systems Chrom-Wasserstoff“, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 144 (1925), 341, beschrieben worden.

Tabelle 10.

Versuchsnummer	Angewandte Menge Chromwasserstoff (Probe B)	Gewichtsabnahme in g	Aus der Gew.-Abn. berechn. H_2 -Vol. in cm^3/g	Gemessenes H_2 -Volumen für 1 g
45 II	1,1784	0,0048	45,2	46,6
47 IIa	0,6770	0,0026	42,7	65,9
47 IIb	1,5736	0,0054	38,2	56,3
47 IIc	1,3119	0,0043	36,4	etwa 46,5

Wasserstoffs an die Luft gebracht wurde, rasch an Gewicht zu. So wurde bei der Probe von Versuch 47 IIb innerhalb weniger Minuten auf der Wage eine Gewichtszunahme von 1,7 mg beobachtet. Diese Erscheinung dürfte wohl mit der Adsorption von Gasen durch Tierkohle zu vergleichen sein.¹⁾ Eine Ausnahme macht Versuch 45 II, wo die aus der Gewichtsabnahme errechnete Wasserstoffmenge mit der tatsächlich gefundenen innerhalb der Wägefehler übereinstimmt. Da hier ausnahmsweise bis auf 1000° erhitzt wurde, ist anzunehmen, daß durch hohe Temperatur die Adsorptionsfähigkeit des Chroms vernichtet wurde.

Vorversuche.

Da es nahe lag, das bei den bisher beschriebenen Versuchen angewandte Verfahren auch auf die Chromwasserstoffversuche auszudehnen, wurde nach einem geeigneten Auflösungsverfahren für Chrom gesucht.

Das sehr reine Elektrolytchrom löste sich in luftfreier, konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure mit himmelblauer Farbe zu Chromosalz. (Alumino-thermisches Chrom gibt eine tiefgrüne Chromisalzlösung.)²⁾ Allerdings wurden zu calorimetrischen Messungen brauchbare Auflösungsgeschwindigkeiten erst bei höheren Temperaturen (etwa 70°) erreicht. In Brom- und Jodwasserstoffsäure verlief die Auflösung in derselben Weise. In Phosphorsäure und Salpetersäure trat keine Lösung ein. Durch Zusatz von Gold- und Platinsalz konnte die Auflösung in Salzsäure nur vorübergehend beschleunigt werden. Dauernde katalytische Beschleunigung wurde mit Sublimat erreicht. Auflösung in Quecksilber erwies sich als unbrauchbar. 10% Cyankalilösung wirkte weder in der Kälte noch in der Hitze ein. Die fast alle Metalle angreifende Herschkowitsch-Lösung (1 Teil KBr, 2 Brom, $2 H_2O$)³⁾ reagierte auch nach 24 Stunden nicht mit dem Chrom. Dagegen erfolgte mit $FeCl_3$ -haltiger Salzsäure schnelle Auflösung. Quantitative Versuche mit dieser Lösung zeigten, daß der Auflösung des reinen Elektrolytchroms eine Induktionsperiode voranging. Das Eisenchlorid beteiligte sich an der Auflösung in erheblichem Maße. So wurde beim Auf-

¹⁾ Nach einer neueren Arbeit [ANTANAS PUODŽIUKYNAS, *Z. Phys.* **46** (1927), 253] nimmt Palladiumdraht, dem der Wasserstoff im Hochvakuum ohne Erhitzen entzogen wurde, beim Stehen in Stickstoff bis zu 285 Volumina dieses Gases auf.

²⁾ Vgl. ZINTL u. RIENÄCKER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 385.

³⁾ *Z. phys. Chem.* **27** (1898), 153.

lösen in einer an FeCl_3 sehr konzentrierten Lösung kaum die Hälfte des bei der Auflösung zu CrCl_3 zu erwartenden Wasserstoffs erhalten. Bei genauer Übereinstimmung der Versuchsbedingungen wurden gleiche H_2 -Mengen entwickelt. Unerwarteterweise stellte sich heraus, daß sich das H_2 -haltige, weniger kompakte Chrom viel langsamer löste, so daß sich auch dieses Verfahren für unsere Zwecke als ungeeignet erwies.

Die calorimetrischen Messungen.

Nach diesen fehlgeschlagenen Versuchen wandten wir uns der Aufgabe zu, die bei der Austreibung des Wasserstoffs auftretende Wärmetönung (d. h. die Zersetzungswärme) direkt zu messen.

Die erste calorimetrische Bestimmung der Zersetzungswärme wurde mit einem ganz primitiven Apparat ausgeführt. Das eigentliche Calorimeter war

ein teilweise mit Quecksilber gefülltes Reagenzglas. In das Quecksilber tauchten ein in $\frac{1}{10}$ Grade geteiltes Thermometer und eine Glasröhre, die das Chrom enthielt. Die Glasröhre konnte von einer Volmerpumpe aus evakuiert werden. Das Calorimetergefäß war von einem weiteren Reagenzglas als Luftmantel umgeben. Das ganze stand in einem Schwefelsäurebad, das langsam angeheizt und dabei gut durchgerührt wurde.

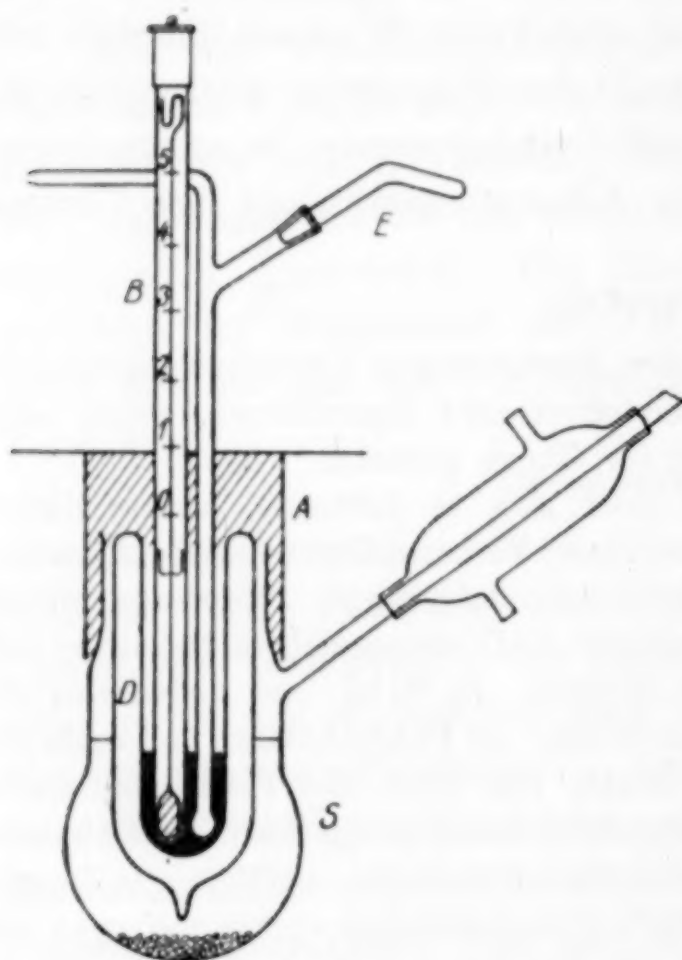


Fig. 3.

Versuch: In der Röhre waren 2,2 g Chromwasserstoff enthalten. Die Wärmezufuhr geschah in der Weise, daß die Temperatur des Bades in der Minute um 1° stieg. Von $85,2^\circ$ an verlangsamte sich der Temperaturanstieg und erreichte erst bei $88,4^\circ$ wieder den alten Wert. Wäre eine Änderung im System nicht erfolgt, so hätte der Anstieg, da inzwischen 5,5 Minuten verflossen waren, $5,5^\circ$ betragen. Der tatsäch-

liche Anstieg war dagegen nur $3,2^\circ$. Aus der Differenz von $5,5 - 3,2 = 2,3^\circ$ wurde die negative Wärmetönung bei der Zersetzung der 2,2 g Chromwasserstoff auf etwa 10 cal geschätzt. Auf jeden Fall zeigte der Versuch, daß die Zersetzung des Chromwasserstoffs unterhalb 90° eine meßbare negative Wärmetönung gibt.

Zu den eigentlichen Messungen wurde der in Fig. 3 abgebildete Apparat benutzt. Die Methode unterschied sich von der des Vorversuchs dadurch, daß das Chrom in das schon auf hoher Temperatur befindliche Calorimeter eingeworfen wurde. Das Schwefelsäure-

bad ist durch einen Siedemantel *S* ersetzt, die beiden Reagenzgläser durch ein versilbertes Dewargefäß *D*. Der Boden des Siedegefäßes, das mit Wasser gefüllt wird, ist mit Granaten bedeckt. Statt des gewöhnlichen Thermometers wurde ein Beckmannthermometer *B* benutzt. Da das Einwerfen der Substanz erst im geeigneten Augenblick erfolgen durfte, wurde das Reaktionsrohr, das an die Pumpe angeschlossen wurde, mit einer drehbaren Einwurfvorrichtung *E* versehen. Die Wärmeverluste nach außen, die bei der Temperaturdifferenz von über 80° natürlich ganz erheblich waren, wurden durch Einpacken der oberen Teile in Watte und Umkleiden mit einem Aluminiumblechmantel *A* möglichst klein gemacht, und das Thermometer durch eine große Asbestpappe vor den von der Flamme kommenden Luftströmungen geschützt. Die Ablesungen wurden alle Minuten vorgenommen.

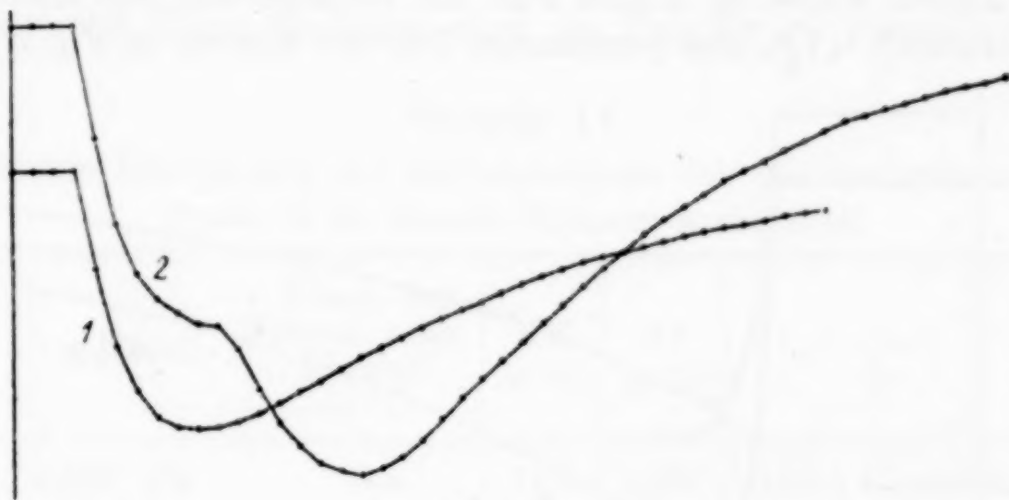


Fig. 4.

Von den sechs in Tabelle 11 zusammengestellten Versuchen sind die beiden ersten Eichversuche; als Material wurde Drahtkupfer in kurzen Stückchen benutzt. Die Kapazität des Calorimetersystems wurde aus der bekannten spezif. Wärme des Kupfers und seiner Einwurfstemperatur berechnet. Die Siedetemperatur des Wassers wurde zu $100,0^{\circ}$ angenommen.

Die Versuche *C* und *D* lieferten die spezifische Wärme des von H_2 befreiten Chroms und damit war die Bestimmung der Bildungswärme des Chromwasserstoffs in den Versuchen *E* und *F* möglich.

Der Typus der Temperatur-Zeitkurven der Kupfer- und Chromversuche ist derselbe und in der Kurve 1 der Fig. 4 dargestellt. Die Chromwasserstoffkurven erreichen ihr Minimum erst nach viel längerer Zeit; es beruht dies darauf, daß zunächst die Erwärmung des Materials und erst später die Zersetzung stattfindet. Die in derselben Fig. 4 dargestellte Kurve 2, die im Gegensatz zu

den endgültigen Versuchen mit einigen groben Materialstücken erhalten war, zeigt deutlich, daß sich der Vorgang in zwei Stufen vollzieht.

Die Auswertung der Versuche.

Die Errechnung der „korrigierten Temperaturdifferenz“, d. h. der Temperaturdifferenz, die bei adiabatischem Verlauf des Vorgangs aufgetreten wäre, wurde in ähnlicher Weise wie in dem von ROTH¹⁾ gegebenen Verfahren vorgenommen. Da der Wärmeausgleich nach außen bei dieser Versuchsanordnung viel zu schnell erfolgt, konnten die Korrektionsglieder, die zu den aus je zwei aufeinanderfolgenden Ablesungen gebildeten „mittleren Temperaturen“ gehören, nicht wie bei ROTH der Temperaturdifferenz proportional gesetzt werden. Zugrunde gelegt wurde die Gangkurve nach dem Ende der Reaktion bis nahe zur Erreichung der Außentemperatur. Aus der Kurve konnten die Korrektionsglieder für jedes Temperaturintervall direkt abgelesen werden. Um die Korrektionsglieder am untersten Teil der Kurve zu finden, müßte man die recht gut dem NEWTON'schen Gesetz gehorchende Kurve rechnerisch nach unten verlängern. Jedoch wurde in diesem Fall die Verlängerung von Hand für ausreichend erachtet. (Vgl. den punktierten Teil der Kurven in Fig. 5.)

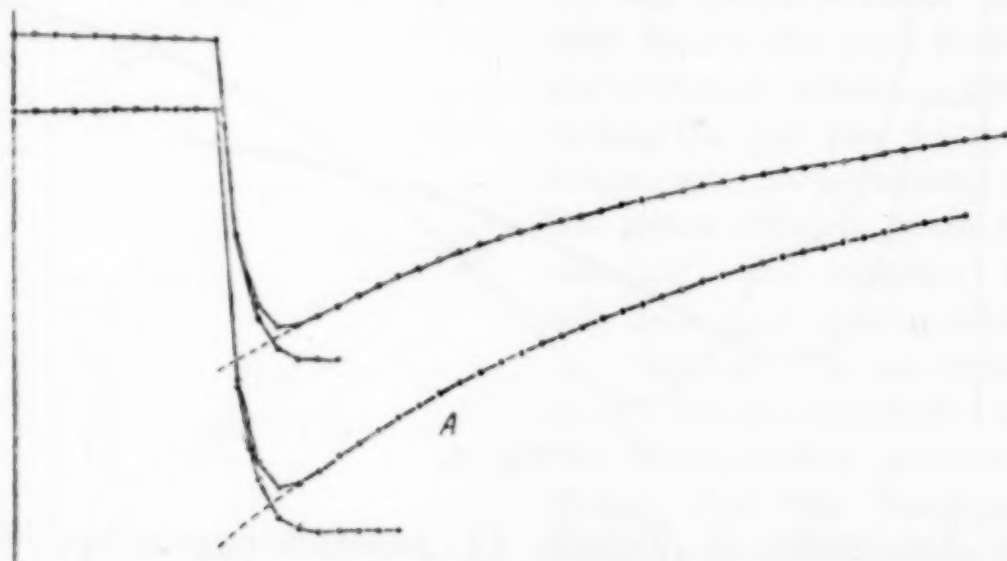


Fig. 5.

Berechnung der Kapazität des Calorimeters. Ist K die Kapazität und Δt die korrigierte Temperaturerniedrigung des Calorimeters, a die eingeworfene Kupfermenge, $\Delta t'$ die Temperaturerhöhung des Kupfers und 0,093 dessen mittlere spezifische Wärme in diesem Bereich, dann gilt: abgegebene Wärmemenge = aufgenommene Wärmemenge oder

$$\underline{K} \cdot \Delta t = a \cdot 0,093 \cdot \Delta t',$$

wo K die einzige Unbekannte ist.

Berechnung der spezif. Wärme des aus dem Chromwasserstoff erhaltenen Chroms: Ist K wieder die Kapazität, Δt die korrigierte Temperaturerniedrigung des Calorimeters, b die

¹⁾ ROTH, *Ann.* 373 (1910), 254.

angewandte Menge Chrom, $\Delta t'$ die Temperaturerhöhung des Chroms und c dessen spezif. Wärme, dann gilt:

$$K \cdot \Delta t = b \cdot c \cdot \Delta t',$$

wo c die einzige Unbekannte ist.

Berechnung der Bildungswärme des Chromwasserstoffs. Es wurde folgende Gleichung benutzt:

$$K \cdot \Delta t = b \cdot c \cdot \Delta t' + \underline{W},$$

wobei K wieder die Kapazität, Δt die Temperaturerniedrigung des Calorimeters, b die Menge des angewandten Chromwasserstoffs, $\Delta t'$ dessen Temperaturerhöhung und c die spezifische Wärme des Chroms ist. Die Unbekannte W ist die zur Zerlegung der jeweiligen Hydridmenge erforderliche Wärmeenergie.

Sämtliche Versuchsdaten sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Direkte Bestimmung der Bildungswärme des Chromwasserstoffs.
Probe B, zu kleinen Körnern zerbrochen.

Versuchs- bezeich- nung	g Metall	Temp. der Subst. beim Einwurf in °C	$\Delta t'$ in °C	Δt in °C	
A	1,540 Cu	19,8	79,2	1,031	11,0 } Kapazität im Mittel 10,8 } 10,9 (K)
B	1,1345 „	19,4	79,8	0,780	
C	1,2040 Cr	26,7	72,4	0,924	0,116 } Spezifische Wärme des Chroms im Mittel 0,114 ¹⁾ (c)
D	1,2040 „	25,9	73,2	0,902	
E	0,4986 Cr(H)	22,3	76,8	0,866	- 5,07 cal } Zersetzungs- wärme (W)
F	0,4844 „	26,6	72,7	0,736	

Für 1 g Chrom²⁾ wurden also 10,16 und 8,28 cal, mithin für 1 g-Atom (= 52,0 g) 528 und 430 cal entwickelt. Daß die Werte differieren würden, war bei dem unterschiedlichen Wasserstoffgehalt der verschiedenen Anteile der Probe B nicht anders zu erwarten. Legt man den größeren Wert 528 cal für 1 g-Atom zugrunde, und nimmt man an, daß der H₂-Gehalt 60 cm³ in 1 g betrug, so ergibt

¹⁾ Im LANDOLT-BÖRNSTEIN finden sich die Angaben:

Spezif. Wärme von 18—100° = 0,1110 (SCHÜBEL),

„ „ „ 0—100° = 0,1208 (MACHE).

²⁾ Die Gewichte des Chroms und des Chromwasserstoffs sind gleichgesetzt.

sich für die Aufnahme von 1 Mol H_2 in 7,2 g-Atom Cr eine Bindungswärme von 3800 cal, also nur ungefähr $\frac{1}{10}$ des für die seltenen Erdmetalle gefundenen Betrags.

Dichtebestimmung von Chrom und Chromwasserstoff.

Die mit zwei verschiedenen Chromwasserstoffproben (B) ausgeführten Dichtebestimmungen ergaben 6,7708 und 6,7663.

Nachdem der Wasserstoff durch Erhitzen im Vakuum auf 100° ausgetrieben war, wurden die Werte 6,9990 und 7,0307 gefunden.¹⁾ Das spez. Gewicht war also beim Austreiben des Wasserstoffs um 3,4 und 3,8% größer geworden.

Da die Möglichkeit bestand, daß die Verdichtung des bei etwa -55° dargestellten Materials durch die Erwärmung verursacht war, wurde die unter den gleichen Bedingungen hergestellte, aber nicht wasserstoffhaltige Probe A nach Bestimmung ihrer Dichte der gleichen Wärmebehandlung unterworfen wie Probe B, und wieder die Dichte bestimmt. Bei der Erwärmung hatte nur eine geringe Dichtezunahme von 7,0600 auf 7,0747, also um 0,2%, stattgefunden. Die einzelnen Daten sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Dichte von Chrom und Chromwasserstoff in Xylol

Versuchs-Nr.	Angewandte Substanz in g	Dichte bei $25^\circ C$	Bemerkungen
49 IIa	1,4598 Cr(H)	6,7708	} Zusammengehörige Versuche
53 IIa	1,4551 Cr	6,9990	
49 IIb	1,7457 Cr(H)	6,7663	} "
53 IIb	1,6058 Cr	7,0307	
55 IIa	1,2129 Cr	7,0600	} "
55 IIb	1,2126 Cr	7,0747	

Zusammenfassung.

Bei der Zusammenfassung der Ergebnisse fällt zunächst die große Ähnlichkeit im Verhalten der seltenen Erdmetalle auf. Das lanthanreiche Mischmetall verhält sich trotz seiner Uneinheitlichkeit wie die Elemente Cer und Praseodym. Die in Tabelle 13 gegebene Übersicht läßt das Gesagte deutlich erkennen. Die Werte

¹⁾ In Übereinstimmung mit HERTIG, der 7,138 angibt, ist die Dichte des Chroms wesentlich höher gefunden, als seither in der Literatur angegeben. Eine neuere röntgenspektroskopische Untersuchung (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Ergänzungsband S. 168) hat 7,23 ergeben.

gelten für die bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von Atmosphären-
druck gesättigten Produkte.

Tabelle 13 a.¹⁾

Metall	cm ³ Wasserstoff, absorbiert von 1 g Metall	Atome Wasser- stoff auf 1 Atom Metall	Atome Metall auf 1 Mol H ₂	Dichte des Metalls (umge- schmolzen)	Dichte des Hydrids	Abnahme der Dichte in Proz.
„Lanthan“	223	2,76	0,72	6,687	5,83	12,8
Cer	215	2,69	0,74	6,734	5,55	17,5
Praseodym	224	2,84	0,71	6,514	5,56	14,6

Tabelle 13 b.

Metall	Auflösungswärme von 1 g Metall in 2 n-Salzsäure ²⁾		Bildungs- wärme des Hydrids aus 1 g Metall, cal	Bildungswärme des Hydrids (berechnet auf 1 Mol H ₂) cal
	unvorbehandelt	umgeschmolzen		
„Lanthan“ .	1201	1184	385	40 090
Cer	1229	1203	405	42 260
Praseodym .	1240	1198	381	39 520

Zum Vergleich sind in Tabelle 14 alle früher bekannten
Bildungswärmen fester Metallhydride zusammengestellt. Sämtliche
Werte beziehen sich wieder auf die Aufnahme von 1 Mol gas-
förmigem Wasserstoff durch das feste Metall.

Tabelle 14.

Metall	g-Atome Metalle auf 1 Mol H ₂	Bildungs- wärme be- zogen auf 1 Mol H ₂ , cal	Beobachter
Li	2	43 200	{ GUNTZ, <i>Compt. rend.</i> 123 (1896), 694. MOERS, <i>Z. anorg. u. allg. Chem.</i> 113 (1920), 179. FORCRAND, <i>Compt. rend.</i> 140 (1905), 990.
Na	2	33 200 ³⁾	
Ca	1	46 600	
Sr	1	42 200	{ GUNTZ u. BENOIT, <i>Ann. chim.</i> [IX], 20 (1923), 5.
Ba	1	40 960	
Pd	< 3	9 280	{ MOND, RAMSAY u. SHIELDS, <i>Phil. Trans. A.</i> , 191 (1898), 123.
Cr	7,2	3 800	Eigene Beobachtung
Cu	2	-10 240	

¹⁾ Die Spalten 2, 3 und 4 enthalten die höchsten beobachteten Ab-
sorptionswerte.

²⁾ Das „Lanthan“ und dessen Hydrid wurden in 1 n-Salzsäure gelöst.

³⁾ Nach orientierenden Messungen von KASARNOWSKY [*Z. Phys.* **43** (1927),
512] wäre die Bildungswärme von 2KH nur 18000 cal.

Die Elemente der seltenen Erden stehen den Erdalkalien am nächsten und ein Vergleich der Zahlen in Tabelle 13 und 14 zeigt, daß die auf 1 Mol Wasserstoff bezogenen Bildungswärmen der Hydride des „Lanthans“, Cers und Praseodyms sich kaum von denen des Barium- und Strontiumhydrides unterscheiden. Auch die Bildungswärme des Lithiumhydrids hat fast den gleichen Wert. In energetischer Hinsicht also vollzieht sich die Absorption von Wasserstoff bei den seltenen Erdmetallen ganz ähnlich wie bei der Bildung der ausgesprochen salzartigen Hydride der Erdalkalien und des Lithiums.

Tabelle 15.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Metall	Atome Wasserst. a. 1 Atom Metall	Dichte des Metalls	Dichte des Hydrids	Δ Dichte in Proz.	Δ spez. Volum in Proz. (Auf- weitung)	Beobachter
Li . .	1	0,534	0,816	+52,8	-34,2	MOERS ¹⁾
Na . .	1	0,97	0,92	- 5,2	+ 5,8	MOISSAN ²⁾
			1,40 \pm 0,03	+44	-31,1	{ KASARNOWSKY u. PROSKURNIN ³⁾
K . .	1	0,86	0,80	- 7,0	+ 7,8	MOISSAN ⁴⁾
			1,47 \pm 0,03	+71	-41	KASARNOWSKY ⁵⁾
Rb . .	1	1,52	etwa 2	etwa +33	etwa -24	MOISSAN ⁶⁾
Cs . .	1	1,87	2,7	+44	-30	wie vorher
Ca . .	2	1,55	1,7	+10	- 9	MOISSAN ⁷⁾
Sr . .	2	2,67	—	—	—	BILTZ u. WAGNER ⁸⁾
Ba . .	2	3,5	4,21 (0 ⁹⁾)	+20	-17	GUNTZ ⁹⁾
Ti . .	1,62	4,52	3,91	-13,5	+15,5	
Zr . .	2	6,79	5,47	-19,4	+24,5	WEDEKIND ¹⁰⁾
	(1,8)	6,28	5,78	- 8,0	+ 8,8	
Th . .	3,24	10,98	—	—	—	
Vd . .	0,56	5,68	5,30	- 6,7	+ 7,2	
Cr . .	0,26	7,00—7,03	6,77	- 3,6	+ 3,7	Vgl. auch HÜTTIG ¹¹⁾
Pd . .	0,5—0,6	11,87	10,76	- 9,4	+10,3	MC. KEEHAN ¹²⁾
Cu . .	1	8,93	(6,38)?	(-29)	(+40)	MÜLLER u. BRADLEY ¹³⁾

¹⁾ MOERS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **113** (1920), 179; ²⁾ MOISSAN, *Compt. rend.* **134** (1902), 42; ³⁾ KASARNOWSKY u. PROSKURNIN, *Z. f. Phys.* **43** (1927), 512; ⁴⁾ MOISSAN, *Compt. rend.* **134** (1902), 18; ⁵⁾ KASARNOWSKY, l. c.; daß die von MOISSAN angegebenen Dichten von KH und NaH [hierzu HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 353] zu klein sind, kann [kaum noch bezweifelt werden. Auch eigene, noch nicht abgeschlossene Versuche am NaH sprechen für Werte in der Nähe von 1,4; ⁶⁾ MOISSAN, *Compt. rend.* **136** (1903), 587; ⁷⁾ MOISSAN, *Compt. rend.* **127** (1898), 29; ⁸⁾ BILTZ u. WAGNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 4; ⁹⁾ GUNTZ, *Compt. rend.* **132** (1901), 963; ¹⁰⁾ WEDEKIND, *Ann.* **395** (1913), 149; ¹¹⁾ Vgl. auch HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 235; ¹²⁾ MC. KEEHAN, *Phys. Rev.* [II] **21** (1923), 334; ¹³⁾ MÜLLER u. BRADLEY, *Journ. chem. Soc.* **48** (1926), 1669.

Einen weiter greifenden Vergleich erlaubt die in Tabelle 15 wiedergegebene Zusammenstellung der bisher bekannten Dichten fester Metallhydride. Wichtiger als diese Zahlen selbst ist ihr Verhältnis zur Dichte der Ausgangsmetalle; in den Spalten 5 und 6 sind deshalb die prozentischen Änderungen der Dichten und der spez. Volume aufgeführt. Spalte 7 nennt den Beobachter, soweit nicht eigene Messungen vorliegen.

Hier tritt nun ein wesentlicher Unterschied zwischen den Erdalkalimetallen und den seltenen Erdmetallen zutage: während die Hydride der Erdalkalien (und Alkalien) sich unter Volumverkleinerung bilden, wird bei der Entstehung der Hydride des „Lanthans“, Cers und Praseodyms das Metallgitter aufgeweitet. Kleinere Dichten als die Metalle zeigen auch die Hydride des Titans, Zirkons und Vanadins, und man wird annehmen dürfen, daß das gleiche auch für die Gruppenverwandten dieser Elemente im periodischen System gilt.

Zieht man noch die Absorptionskurven in die Betrachtung hinein, so ergibt sich, daß die Hydride der seltenen Erdmetalle mit denen der Elemente der Titan- und Vanadingruppe eine geschlossene Familie bilden; es sind graue bis schwarze, zum Teil metallähnliche Stoffe, die unter Volumvergrößerung aus dem Metall und Wasserstoff entstehen. Wenn auch die Zusammensetzung der nicht gesättigten Produkte hier und da chemischen Formeln nahekommt, so läßt doch das Gesamtbild der Absorptions- und Dissoziationskurven keinen Zweifel darüber, daß es sich um feste Lösungen von Metall und Wasserstoff handelt, deren Konzentrationen durch Temperatur und Wasserstoffdruck bei allen nach ähnlichen Gesetzmäßigkeiten beherrscht werden. In Tabelle 16 sind diese Hydride — man könnte sie vielleicht als „halb-metallische“ bezeichnen —

Tabelle 16.
Nichtflüchtige Hydride.

salzartige		halbmetallische					metallische			
LiH										
NaH	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I
KH	CaH ₂	Sc?	TiH _{1,7}	VdH _{0,6}	CrH _{0,3}	Mn	Fe!	Co!	Ni!	Cu!
RbH	SrH ₂	Y?	ZrH _{2,0}	NbH?	Mo	—	Ru	Rh	PdH _{0,6}	Ag!
CsH	BaH ₂	LaH _{2,8} CeH _{2,7} PrH _{2,8}	(Hf?)	TaH _{0,8}	W	Re	Os	Ir	Pt!	Au
	(RaH ₂)		ThH _{3,2}		U					

stark umrahmt. Die neben die H-Atome geschriebenen Indices stellen die experimentell bestimmten Sättigungswerte für Zimmertemperatur und Wasserstoff von Atmosphärendruck dar. Wie schon früher gezeigt wurde, wächst in diesem Teilgebiet des periodischen Systems das atomare Wasserstoffabsorptionsvermögen der Elemente in den horizontalen Reihen von rechts nach links, in den senkrechten Spalten von oben nach unten.

An die „halbm metallischen“ Hydride schließen sich im periodischen System nach links unmittelbar die salzartigen Hydride an, weiße, kristallinische Stoffe, die aus Metall und Wasserstoff unter Volumverkleinerung entstehen, und deren Verhalten vorwiegend von normalen stöchiometrischen Formeln bestimmt wird. Doch läßt die große Ähnlichkeit der (auf gleiche Wasserstoffmengen bezogenen) Bildungswärmen vermuten, daß die Bindungsweisen des Wasserstoffs in den Hydriden der Erdalkalimetalle und der Cermetalle nicht sehr weit voneinander verschieden sind.

Auf der rechten Seite der halbm metallischen Hydride stehen die Wasserstoff nicht lösenden 6- und 7-wertigen Metalle; nur im H_2 -haltigen Elektrolytchrom klingen noch einige Eigenschaften der vorausgehenden Gruppe nach (geringere Dichte des Hydrids, schwach positive Bildungswärme).

Am äußeren Rand der achten Gruppe folgen endlich die (mit einem ! bezeichneten) rein metallischen Hydride des Eisens, Kobalts, Nickels und Platins, denen sich noch das Kupfer und Silber¹⁾ zugesellen. Das geringe Lösungsvermögen dieser Metalle für Wasserstoff ist der Quadratwurzel aus dem H_2 -Druck proportional und wächst mit steigender Temperatur. Mitten in dieser Gruppe der metallischen Hydride findet sich wie eine Enklave in fremdem Gebiet der viel untersuchte Palladiumwasserstoff, mit allen Eigenschaften eines halbm metallischen Hydrids.²⁾ Das atomare Wasserstoffabsorptionsvermögen des Palladiums ist bei Zimmertemperatur etwa von der gleichen Größe wie das des Vanadiums. So wird die Ordnung der nichtflüchtigen Hydride gerade durch das am längsten bekannte Hydrid des Palladiums auf unerklärte Weise unterbrochen und gestört.

¹⁾ Die sehr geringe Löslichkeit von Wasserstoff in festem Silber ist erst in jüngster Zeit von STEACIE und JOHNSON sicher gestellt worden [*Proc. Roy. Soc. A* 117 (1928), 662].

²⁾ HOITSEMA u. ROOZEBOOM, *Z. phys. Chem.* 17 (1895), 1; SIEVERTS, *Z. phys. Chem.* 88 (1914), 103 u. 451.

Der Kupferwasserstoff mit stark negativer Bildungswärme ist eine chemische Verbindung ($\text{Cu:H} = 1:1$) von völlig anderem Charakter als die bisher besprochenen Metallwasserstoffe. Eine ähnliche Wasserstoffverbindung ist bisher von keinem anderen Element bekannt.

Ob die merkwürdigen von SCHLENCK und WEICHSELFELDER beobachteten Hydride von Fe, Co, Ni und Cr¹⁾ dem Kupferwasserstoff irgendwie verwandt sind, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden.

Die Untersuchung wurde in den Jahren 1925 und 1926 in der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Frankfurt am Main ausgeführt.

¹⁾ SCHLENCK u. WEICHSELFELDER, *Ber.* 56 (1923), 2230 und WEICHSELFELDER, *Ann.* 447 (1926), 64. Zur Systematik der Metallwasserstoffe vgl. auch: PANETH u. RABINOWITSCH, *Ber.* 58 (1925), 1138 und HÜTTIG, *Z. angew. Chem.* 39 (1926), 67.

Nachtrag bei der Korrektur: Die Abhandlung von PROSKURNIN und KASARNOWSKY [*Z. anorg. u. allg. Chem.* 170 (1928), 301] hat in Tabelle 15 nicht mehr berücksichtigt werden können. Die Arbeit enthält folgende neu bestimmte Werte für die Dichten der Alkalihydride: NaH: 1,38; KH: 1,47; RbH: 2,60; CsH: 3,42.

Jena, Chemisches Institut, 7. Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1928.

Über das Ferrohydroxyd (Eisen-2-hydroxyd).

Von E. DEISS und G. SCHIKORR.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Angaben in der Literatur über die Eigenschaften des reinen Ferrohydroxyds weisen mancherlei Widersprüche auf, deren Ursache in der großen Sauerstoffempfindlichkeit des Körpers zu suchen ist, und es fällt oft schwer, das Unzutreffende mancher Angaben zu erkennen. Im folgenden sei einleitend zunächst eine kurze Zusammenstellung der Eigenschaften des Ferrohydroxyds gegeben, die jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann.

Aus reiner, ferrisalzfreier Ferrosalzlösung (Chlorid oder Sulfat) fällt bei sorgfältigen Ausschluß von Sauerstoff durch Alkalilauge oder Ammoniak rein weißes Ferrohydroxyd aus. Form und Verteilung des Niederschlages hängen bis zu einem gewissen Grade von der Konzentration der Ferrosalzlösung ab, aus der er gefällt wird; im ganzen erinnert der Niederschlag in seinem Aussehen an feinflockiges, fast pulvriges Calcium- oder Magnesiumhydroxyd. Er ist jedenfalls nicht gallertig; in Ätzalkalien ist er nicht löslich, dagegen (bei Gegenwart von Ammoniumsalzen) in Ammoniak. Diese Löslichkeit, die nach Angaben in analytischen Lehrbüchern seit langem bekannt ist, beruht nicht, wie W. OSTWALD¹⁾ annahm, auf ähnlichen Vorgängen, wie sie sich zwischen Magnesiumhydroxyd und Ammoniumsalzen abspielen.

Setzt man einer Magnesiumsalzlösung Ammoniumsalz zu, so läßt sich bekanntlich weder durch wenig noch durch viel Ammoniak Magnesiumhydroxyd fällen. Die vorhandenen Ammoniumionen verursachen Verarmung der Lösung an OH-Ionen, so daß das Löslichkeitsprodukt des $Mg(OH)_2$ nicht erreicht wird.

Anders sind die Erscheinungen bei der Fällung des Ferrohydroxyds. Ferrosalzlösungen, auch solche, die Ammoniumsalz enthalten, geben mit geringen Mengen Ammoniak sofort einen Niederschlag von Ferrohydroxyd, der erst bei Zusatz von überschüssigem

¹⁾ OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie, Leipzig, 1900, 578.

Ammoniak wieder in Lösung geht, indem sich nach den eingehenden Untersuchungen von WEITZ und MÜLLER¹⁾ komplexes Hexamminferrosalz bildet.

Die Löslichkeit des Ferrohydroxyds in reinem Wasser und in Salzlösungen ist zuletzt eingehend von WHITMAN, RUSSELL und DAVIS²⁾ untersucht worden; sie wurde zu $6,7 \cdot 10^{-5}$ Molen im Liter festgestellt. Eine gesättigte Lösung des Ferrohydroxyds ist nach ihren Untersuchungen nur zu etwa 30% in Ionen gespalten.

Im folgenden sollen nun einige weitere Eigenschaften des Ferrohydroxyds, sowie seines Hydrosols mitgeteilt werden.

A. Das Sol des Ferrohydroxyds.

Im Gegensatz zu dem sehr eingehend untersuchten Ferrihydroxydsol ist das Ferrohydroxydsol bisher gänzlich unbekannt geblieben.³⁾ Das ist bei einem Oxyd des technisch wichtigsten Metalls seltsam, zumal das Ferrohydroxydsol möglicherweise von Bedeutung für den Rostvorgang ist.⁴⁾ Wir bemühten uns, diesem Mangel abzuhelpfen.

Zur Darstellung des Ferrohydroxydsols versuchten wir zunächst, Ferrochlorid unter vollständigem Luftausschluß zu dialysieren. Ferrochlorid scheint aber zu wenig hydrolysiert zu sein, denn es ging quantitativ durch die Membran. Eine in der gleichen Versuchsanordnung dialysierte Ferrichloridlösung gab ohne weiteres das bekannte Ferrihydroxydsol.

Es glückte dagegen, ein Ferrohydroxydsol durch Auswaschen von gefälltem Ferrohydroxyd herzustellen.

Die Apparatur.

Wegen der Luftempfindlichkeit des Ferrohydroxyds geschah die Fällung und Reinigung unter Wasserstoff mit Hilfe der in Fig. 1 dargestellten Vakuumapparatur.

Kolben A enthielt eine konzentrierte Ammoniaklösung, die durch kurzes Absaugen des überstehenden Gases genügend von Sauerstoff befreit wurde. Der Hahn des Kolbens ist von der Art, wie er bei U-Röhren üblich ist.

¹⁾ WEITZ und MÜLLER, *Berichte der Dtsch. Chem. Ges.* 58 (1925), 363.

²⁾ WHITMAN, RUSSELL und DAVIS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925), I, 70.

³⁾ COTTON und MOUTON, die durch Zerstäubung von Eisen nach dem BREDIG'schen Verfahren ein grünes Sol erhielten (*Compt. rend.* 141, 349), hatten zweifellos ein Oxydationsprodukt des Ferrohydroxyds vor sich.

⁴⁾ FRIEND, *Trans. Chem. Soc.* 119 (1921), 932.

Schließlich wurde das Vakuum vollkommen mit Wasserstoff ausgefüllt.

Der Wasserstoff wurde einem KIPP'schen Apparat entnommen und zur Reinigung durch Kalilauge und über erhitzten Platinasbest geleitet.

Als Pumpe wurde eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe verwendet, da infolge des stets vorhandenen Wasserdampfdruckes doch kein absolutes Vakuum zu erreichen war.

Die weiteren Einzelheiten gehen aus der Figur selbst hervor.

Die Darstellung des Ferrohydroxydsols.

Die Darstellung des Ferrohydroxydsols geschah folgendermaßen: Die Apparatur wurde (bis auf die Kolben *A*, *E* und *G*) evakuiert und mit Wasserstoff ausgespült. Dann ließen wir eine beliebige Menge Ferrochloridlösung in den Kolben *R* laufen und leiteten Ammoniakgas ein, was einfach dadurch geschah, daß der Hahn des Kolbens *A* geöffnet wurde. Das Ferrohydroxyd fiel rein weiß aus. Es war nicht voluminös oder gallertig, wie etwa gefälltes Ferrihydroxyd, sondern ziemlich pulverig und setzte sich verhältnismäßig rasch ab. Dem Augenschein nach war es von einem Calciumhydroxydbrei kaum zu unterscheiden.

Leitet man sehr lange Ammoniak ein, so geht das Ferrohydroxyd wieder in Lösung.

Zur Reinigung des Niederschlages ließen wir den Kolben *B* vollständig voll Wasser laufen und schnitten ihn von der Apparatur bei *C* ab, wobei keine Oxydation zu befürchten war, da die in der Capillare stehende Wassersäule das Ferrohydroxyd genügend vor Luftzutritt schützte. Das Kölbchen wurde jetzt zentrifugiert, mittels eines Druckschlauches der Apparatur wieder angefügt, das überstehende Wasser abgesaugt, durch neues ersetzt, wieder zentrifugiert usw., bis das Ferrohydroxyd schließlich teilweise in kolloide Lösung ging und sich nicht mehr abschleudern ließ. In der Aufsicht sah das Ferrohydroxydsol weiß aus, in der Durchsicht rötlich opaleszierend. Die erreichten Konzentrationen betrugen bis zu 4 g pro Liter.

Das Fällern des Ferrohydroxyds aus Ferrochloridlösung mit luftfreiem wäßrigem Ammoniak erwies sich nicht als zweckmäßig. Wir erhielten zwar auch einen rein weißen Niederschlag. Dieser ergab aber nur ein viel verdünnteres und unbeständigeres Sol als bei der Darstellung mit gasförmigem Ammoniak.

Von den dargestellten Ferrohydroxydsolen war keines länger als 6 Tage haltbar, was wohl mit der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Ferrohydroxyds in Wasser zusammenhängt.¹⁾

Die Lösung des Sols in Salpetersäure gab mit Silbernitrat nur noch eine ganz schwache Trübung.

Flockungsversuche.

Schließlich wurden einige Flockungsversuche durchgeführt.

Wir füllten kleine aus einer Capillare aufgeblasene Kugeln von etwa 5 cm³ Inhalt nach dem Augenmaß zur Hälfte mit Elektrolytlösung und schmolzen sie an ein mehrfaches T-Stück an, so daß ein Gebilde entstand, wie es Fig. 3 veranschaulicht.

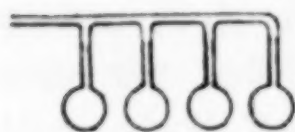


Fig. 3.

Dann schmolzen wir das Ganze bei D an die Hauptapparatur, bei der sich im Kolben B unter Wasserstoff ein Ferrohydroxydsol befand. Wir befreiten die Elektrolytlösungen durch Evakuieren und Nachspülen mit Wasserstoff von Luft, evakuierten wieder und ließen durch Öffnen der entsprechenden Hähne Ferrohydroxydsol in die Kugeln steigen. Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Ergebnisse zweier solcher Versuche.

Tabelle 1.

Konzentration des Fe(OH)₂ in den Kölbchen: 0,9 g/L.

Elektrolyt	Endnormalität des Elektrolyten	Verhalten des Sols
(reines Wasser)		Das Sol setzte sich im Laufe von 6 Tagen ab
Na ₂ SO ₄	0,0004	} Das Sol koagulierte rasch und völlig
"	0,002	
"	0,01	
NaCl	0,003	} Das Sol war 5 Tage beständig
"	0,015	
"	0,03	
		Das Sol koagulierte im Laufe eines Tages

Tabelle 2.

Konzentration des Fe(OH)₂: 2,1 g/L.

Elektrolyt	Endnormalität des Elektrolyten	Verhalten des Sols
MgSO ₄	0,00004	} Das Sol flockte nicht aus
"	0,0002	
"	0,001	
		Das Sol flockte sofort aus

¹⁾ Vgl. FREUNDLICH, Capillarchemie 1923, S. 572.

Diese Versuche sind nur halbquantitativ. Immerhin zeigen sie deutlich, daß die Anionen für die Flockung maßgebend sind. Das Ferrohydroxyd bildet also wie die meisten basischen Oxyde und Hydroxyde ein positives Sol.

B. Über die Oxydation des Ferrohydroxyds.

Über die Oxydation des Ferrohydroxyds findet man in der Literatur fast stets nur die rein empirischen Angaben: Je nach den Bedingungen geht das weiße Ferrohydroxyd über „graugrüne, dunkelgrüne und schwärzliche Zwischenstufen in rotbraunes Ferrihydroxyd“ oder in tiefschwarzes „Eisenoxyduloxyd“ über. Von welcher Wichtigkeit die Erforschung dieser Vorgänge ist, geht daraus hervor, daß ganz ähnliche Erscheinungen beim Rostvorgang beobachtet werden.

Mit Hilfe des Ferrohydroxydsols gelang es nun, in die Vorgänge bei der Oxydation des Ferrohydroxyds Einblick zu gewinnen.

Die Erscheinungen bei der Oxydation des Ferrohydroxydsols.

Beim Schütteln des Ferrohydroxydsols an der Luft zeigten sich zunächst ganz die gleichen Erscheinungen wie beim gefällten Ferrohydroxyd. Es entstand über eine grüne Zwischenstufe ein rotgelbes Ferrihydroxyd. Ließ man das Ferrohydroxydsol, ohne es zu schütteln, an der Luft stehen, oder kochte man es an der Luft, so bildete sich ganz wie beim gefällten Ferrohydroxyd schwarzes Ferroferrit (Eisenoxyduloxyd), das sich zunächst nicht weiter oxydierte.

In einem neuen Lichte aber erschienen die Oxydationsprodukte des Ferrohydroxyds, wenn seine Oxydation mit ganz wenig Sauerstoff vorgenommen wurde. Ließ man das unter *B* in Fig. 1 geschilderte Zentrifugierkölbchen, das mit Ferrohydroxydsol nicht ganz gefüllt war, ein Luftbläschen treten, so bildete sich an der Glaswand sofort rotgelbes Ferrihydroxyd, das bei gelegentlichem Umschütteln grün und dann schwarz wurde. Die Erscheinungen zeigen also eine andere Reihenfolge als oben, wo die grüne Stufe zuerst sichtbar wurde.

Stellt man dagegen das Zentrifugierkölbchen nach Entstehung von ein wenig gelbem Oxyd auf den Kopf, anstatt zu schütteln, so daß das an der Glaswand haftende Ferrihydroxyd dauernd mit Ferrohydroxyd umgeben ist, so bleibt die Reaktion bei dem grünen Oxyd stehen. Dieses läßt sich durch Luft zu Ferrihydroxyd oxy-

dieren, das dann wieder je nach den Bedingungen mit dem übrigen Ferrohydroxyd unter Grün- oder Schwarzfärbung reagieren kann.

Diese Versuche erwecken den Anschein, als ob neben der reinen Oxydation Umsetzungen zwischen Ferrohydroxyd und Ferrihydroxyd stattfinden.

Die Reaktionen zwischen Ferrohydroxydsol und Ferrihydroxydsol.

Daß wirklich das Ferrohydroxyd mit dem Ferrihydroxyd reagieren kann, zeigen die Reaktionen zwischen den Solen der beiden Hydroxyde. Ein durch Dialyse von Ferrichlorid dargestelltes



Fig. 4.

Ferrihydroxydsol wurde in einen Kolben von der in Fig. 4 veranschaulichten Form gefüllt. Dieser wurde bei *D* an die Vakuumapparatur mit einem Druckschlauch angefügt und anhaltend evakuiert. In dem Kolben *B* der Apparatur befand sich ein Ferrohydroxydsol unter Wasserstoffdruck. Wurden nun die Hähne entsprechend gestellt, so stieg das Ferrohydroxydsol zu dem Ferrihydroxydsol in den andern Kolben.¹⁾ Dann wurde der Kolben abgeschmolzen.

Es zeigte sich nun das folgende: Anfangs trat als Mischfarbe der beiden Sole ein helles Braun auf, ohne daß die Sole sich gegenseitig ausflockten. Nach einiger Zeit ging die Farbe in Grün über. Der größte Teil der Eisenhydroxyde blieb auch jetzt noch in kolloider Lösung. Die Farbe wurde immer dunkler, um schließlich in Schwarz überzugehen, wobei vollständige Flockung eintrat.

Ließen wir dagegen das Ferrohydroxyd in sehr großem Überschuß wirken, so ging die Reaktion nicht über die grüne Verbindung hinaus. Verwendeten wir sehr unbeständige Sole, die anscheinend aus gröberen Teilchen bestehen, so wurde die grüne Stufe übersprungen. Der hellbraunen Farbe folgten Grau und Schwarz.

Die Erklärung der beobachteten Vorgänge.

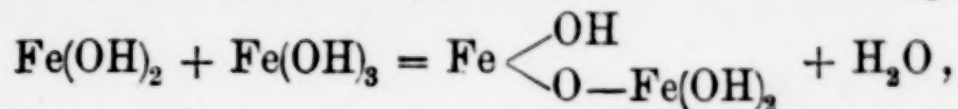
Diese Beobachtungen führten zu der folgenden Erklärung der Oxydation des Ferrohydroxyds:

Die eigentliche Oxydation erzeugt immer nur Ferrihydroxyd. Dieses kann aber infolge seiner sauren Eigenschaften²⁾ mit dem

¹⁾ Die Reaktionen zwischen Ferrohydroxydsol und anderen Stoffen unter Luftausschluß wurden immer auf die geschilderte Weise durchgeführt. Diese Versuchsausführung ist gemeint, wenn im folgenden von Reaktionen unter Luftausschluß berichtet wird.

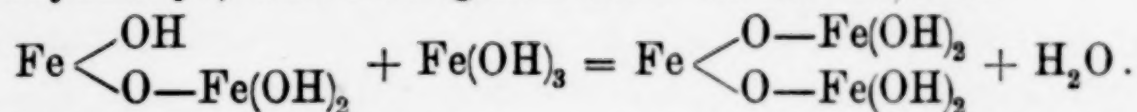
²⁾ Vgl. dazu HABER, *Z. Elektrochemie* 7 (1901), 215, 724.

basischen Ferrohydroxyd weiterreagieren.¹⁾ Es bildet sich zunächst aus einem Molekül Ferrohydroxyd und einem Molekül Ferrihydroxyd das grüne basische Ferroferrit, etwa nach der Gleichung:



(wobei über den Wassergehalt der Verbindung nichts Bestimmtes ausgesagt sein soll).

Dieses grüne Ferrit kann entweder direkt zu zwei Molekülen Ferrihydroxyd weiteroxydiert werden, oder es bildet sich mit einem weiteren Molekül Ferrihydroxyd „neutrales“ Ferroferrit, das bekannte Eisenoxyduloxyd, was etwa geschrieben werden könnte:



Welche von diesen Reaktionen eintritt, hängt von den Konzentrationen ab.

Schüttelt man z. B. ein Gefäß mit einer Ferrohydroxydsuspension an der Luft, so ist im Wasser stets genügend Sauerstoff vorhanden, um das sich bildende grüne Ferrit rasch genug zu Ferrihydroxyd zu oxydieren, bevor es mit dem schon vorhandenen Ferrihydroxyd schwarzes Ferrit bilden kann. Läßt man das Gefäß mit der Ferrohydroxydsuspension dagegen, ohne zu schütteln, stehen, so kann der Sauerstoff nur langsam durch das Wasser zu den am Boden befindlichen Hydroxyden diffundieren, und es ist genügend Zeit für die Verbindung von zwei Molekülen Ferrihydroxyd mit einem Molekül Ferrohydroxyd vorhanden, d. h. es entsteht schwarzes Ferrit. Beim Erhitzen gar wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht, während die Sauerstoffzufuhr fast gänzlich zurückgedrängt wird. Auch hier wird sich also schwarzes Ferrit bilden. Weiter läßt sich so auch die seltsam erscheinende Tatsache erklären, daß eine in Wasser in einem Becherglas aufgehängte Eisenplatte rotbraunen Rost ergibt, eine unter Wasser auf dem Boden des Gefäßes liegende hingegen schwarzen Rost.

Versuche zur Reindarstellung des grünen Ferrits.

Es wurde nun versucht, den analytischen Nachweis zu erbringen, daß die grüne Verbindung wirklich ein Ferri- auf ein Ferroatom enthält. Die Isolierung dieses Hydroxydes gelang aber nicht reproduzierbar.

¹⁾ Vgl. W. OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie 1900, S. 577 ff. und 582.

Der theoretisch einfachste Weg — Fällung aus Lösungen, die an Ferro- und Ferrisalz äquimolar sind — führte immer zum schwarzen Ferrit. Fällt man aus großem Überschuß an Ferrosalz, so wird der Niederschlag grün. Es gelang aber nicht, das grüne Ferrit von dem mitgefällten Ferrohydroxyd zu befreien.

Wir glaubten dann, zum Ziele zu kommen, wenn wir vor der Fällung der Eisensalzlösung Ammonchlorid zufügten. Wir füllten z. B. den evakuierten Kolben B der Apparatur halb mit einer an Ammonchlorid und Ferrochlorid D. Ap. 7 gesättigten Lösung und halb mit wäßrigem Ammoniak. Da das genannte Ferrochlorid ziemlich stark mit Ferrisalz verunreinigt ist, entstand ein dunkelgrüner Niederschlag, der nach einiger Zeit heller und körnig wurde; er wurde abgeschleudert, die überstehende Lösung durch gesättigte Ammonchloridlösung ersetzt und das Ganze tüchtig durchgeschüttelt. Dann wurde durch mehrfaches Abschleudern und Behandeln mit sauerstofffreiem Wasser so lange gereinigt, bis ein hellgraugrünes milchiges Sol entstand, das gegen weiteres Abschleudern beständig war. Die Analyse ergab immer noch einen großen Überschuß an Ferroeisen über den geforderten Wert. Wir unterwarfen daraufhin das Sol noch einmal einer Behandlung mit Ammonchlorid, das Ferrit wurde aber dabei über Nacht schwarz.

Ganz ähnliche Erscheinungen traten auf, als Ferrohydroxyd unvollständig oxydiert und durch Zentrifugieren gereinigt wurde. Nur war das entstehende Sol schön smaragdgrün durchsichtig und mehr als 3 Monate lang beständig.

Nur die Reaktion zwischen Ferrohydroxydsol und Ferrihydroxydsol ergab einen bescheidenen Erfolg.

Zu einem luftfreien Ferrihydroxydsol wurde das Zehnfache der berechneten Menge an Ferrohydroxydsol gefügt. Es bildete sich eine beständige kolloide Lösung, die sich nicht ausschleudern ließ. Der Gehalt dieser Lösung an überschüssigem Ferrohydroxyd wurde durch Zugabe von Ammonchlorid in eine wahre Lösung übergeführt; dabei flockte die grüne Verbindung aus. Diese wurde mehrfach mit Ammonchloridlösung nachgewaschen und schließlich zur Hälfte in luftfreier Salzsäure gelöst. Die Analyse ergab das Verhältnis

$$\frac{\text{Ferrieisen}}{\text{Gesamteisen}} = \frac{0,28 \text{ n/10-Thiosulfatlösung}}{0,56 \text{ n/10-Thiosulfatlösung}}.$$

Der Rest des grünen Körpers wurde von Ammonchlorid freigewaschen und ging dabei wieder in kolloide Lösung. Diese wurde

gleichfalls mit Salzsäure versetzt, wobei sich zunächst ein Ferrihydroxydsol bildete. Schließlich entstand eine gelbe Lösung, für die das Verhältnis festgestellt wurde:

$$\frac{\text{Ferrieisen}}{\text{Gesamteisen}} = \frac{0,44}{0,90}.$$

Der wirkliche Beweis, daß die grüne Verbindung das genannte basische Ferrit ist, steht noch aus. Es ist aber wohl recht wahrscheinlich, daß, wenn sich zwei Moleküle $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und ein Molekül $\text{Fe}(\text{OH})_2$ verbinden, eine Zwischenverbindung auftritt, die ein Molekül $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und ein Molekül $\text{Fe}(\text{OH})_2$ enthält, zumal wenn zwischen Anfang und Ende der Reaktion eine Zwischenfarbe erscheint, die nicht ohne weiteres als Mischfarbe der Anfangs- und der Endfarbe erklärt werden kann. Es sind außerdem entsprechende Verbindungen bekannt geworden.¹⁾

Oxydation des Ferrohydroxyds durch chemisch gebundenen Sauerstoff.

Es sei noch kurz auf die Oxydation des Ferrohydroxyds durch chemisch gebundenen Sauerstoff eingegangen. Eine reduzierende Einwirkung des Ferrohydroxyds auf Wasser und in Wasser gelöstes Kohlendioxyd ist nicht erkennbar.²⁾ In einem zugeschmolzenen evakuierten Gefäß unter Wasser aufbewahrtes Ferrohydroxyd war nach 8 Monate langer Lagerung noch rein weiß.

Desgleichen wurde keine Einwirkung von Magnesiumsulfat und Chromhydroxyd auf das Ferrohydroxyd festgestellt.

Aus Ferrisalz fällt Ferrohydroxyd, besonders kolloides, Ferrihydroxyd und bildet dann mit diesem schwarzes Ferroferrit.

Ammonnitrat, in geringer Menge zu einem Ferrohydroxydniederschlag gefügt, wirkt erst nach einigen Tagen ein. Der Nieder-

¹⁾ MARTIN (Chemie et Industrie 1924, 406; Zentralbl. 1924 II, 1780) stellte Calciumferrit $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und „basisches“ Calciumferrit $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ dar. HILPERT [Ber. 42 (1909), 2248] spricht sogar über hydratisches $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, das sogenannte HAUSER'sche Eisenoxyd. Es scheint hier aber ein Irrtum vorzuliegen; denn HAUSER [Ber. 40 (1907), 1958] gibt die Formel $4\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ an.

²⁾ SCHMIDT, Lieb. Ann. 36 (1840), 101, auf dessen Untersuchungen über das Ferrohydroxyd heute noch sehr viele Beschreibungen des Ferrohydroxyds zurückgehen, nimmt an, daß Wasser und auch Kohlendioxyd das Ferrohydroxyd oxydieren. Es dürfte sich bei den entsprechenden Beobachtungen aber wohl um eine Oxydation durch Luftsauerstoff handeln, den man bei der damaligen Versuchstechnik nicht genügend ausschließen konnte.

schlag wird sehr langsam grün und schließlich im Verlaufe einiger Wochen schwarz.¹⁾

Wasserstoffperoxyd oxydiert das Ferrohydroxydsol rasch zu einem Ferrihydroxydsol.

Zusammenfassung.

1. Ein Ferrohydroxydsol wurde aus einem Ferrohydroxyd-niederschlag durch mehrfaches Abzentrifugieren und Wiederaufschlänmen mit luftfreiem Wasser hergestellt.

2. Die Koagulationswirkung einiger Salze wurde halbquantitativ bestimmt, wobei sich zeigte, daß die Anionen für die Flockung maßgebend sind. Das Ferrohydroxydsol ist also positiv.

3. Ferrohydroxyd ist befähigt, sich mit Ferrihydroxyd umzusetzen. Es bildet sich dabei nach einer grünen Zwischenverbindung schwarzes Ferroferrit. Die grüne Zwischenverbindung ist wahrscheinlich aus einem Molekül Ferro- und einem Molekül Ferrieisen aufgebaut.

¹⁾ BAUDISCH u. MEYER, *Biochem. Z.* **107** (1920), 1, geben an, daß Ferrohydroxyd von Nitraten nicht oxydiert wird. Sie haben aber nur einen Tag lang beobachtet.

Berlin-Dahlem, im Oktober 1927, Abteilung für anorganische Chemie des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1927.

Zur Kenntnis der Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch Palladium, Eisen und Nickel von der Kristallitenorientierung.

Von G. TAMMANN und J. SCHNEIDER.

Mit 14 Figuren im Text.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases in einem Kristall in hohem Maße von der Orientierung des Diffusionsweges abhängt. Die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes in Palladium müßte sich dementsprechend ändern, wenn sich die Kristallitenorientierung auf der Oberfläche des Palladiumstückes ändert. Nicht vorauszusehen aber war es, daß die Absorption des Wasserstoffes im Palladium, Eisen und Nickel in so hohem Grade vom Bearbeitungsgrad abhängt.

I. Die Aufnahme von gasförmigem Wasserstoff durch Palladium bei erhöhter Temperatur.

Es wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit der gasförmiger Wasserstoff bei 100°, 150° und 200° von Palladiumblech aufgenommen wird. Die Geschwindigkeit der Absorption ist abhängig von der thermischen Vorbehandlung des Bleches. Hartes Blech absorbiert im Laufe von 30 Minuten nicht merklich gasförmigen Wasserstoff bei 100°, 150° und 200°; das zuvor auf 400° erhitzte Blech absorbiert den Wasserstoff bei 150° mit großer Geschwindigkeit. Erhitzt man das Blech auf noch höhere Temperaturen, so nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit ab.

Versuchsanordnung.

Bei den Versuchen lag das Palladiumblech — etwa 0,5 g, 0,2 mm dick — in einem elektrisch heizbaren, gasdichten Rohr aus der H-Masse der Berliner Porzellanmanufaktur. Dieses Ofenrohr war gasdicht mit einem Vorratsgefäß für Wasserstoff, einem Quecksilbermanometer und einer Ölkapselpumpe verbunden. Zum Schutze des Palladiumbleches vor den Quecksilberdämpfen des Manometers war

an dem einen Ende des Ofens ein Röllehen aus dünnem Goldblech eingelegt, das den Querschnitt des Rohres ausfüllte.

Beobachtet wurde die Druckabnahme mit der Zeit bei konstantem Wasserstoffvolumen. Bei der Wiederholung des Versuches wurde während 30—40 Minuten der Druck auf 0,5 mm Hg gebracht,

wodurch der Wasserstoff vom Blech bis auf zu vernachlässigende Reste abgegeben wurde.

Auch das Ofenrohr selbst absorbierte etwas Wasserstoff, denn der Druck von 0,5 mm Wasserstoff hielt sich 2—3 Stunden auch bei einer Ofentemperatur von 150° , während nach Füllung mit Wasserstoff bis zum

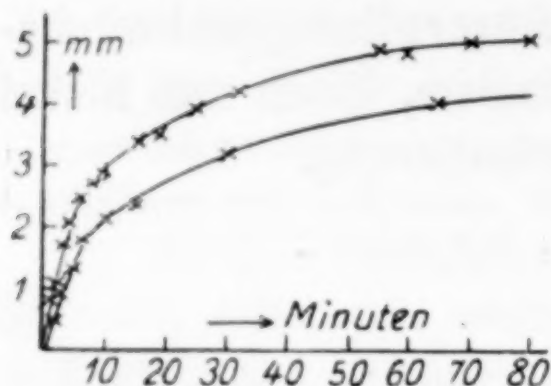


Fig. 1.

Druck von 740 mm der Druck im Laufe einer Stunde bei 100° Ofentemperatur um 4 mm und bei 150° um 5 mm abfiel. Diese in Fig. 1 wiedergegebenen Druckabnahmen wurden bei allen Absorptionsversuchen mit Palladium von den beobachteten Druckabnahmen abgezogen.

Die Reproduzierbarkeit der Absorptionsgeschwindigkeit.

Die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch Palladiumblech hat für gleiche Zeiten gleiche Werte, wenn das Blech zwischen der ersten und zweiten Absorptionsmessung nicht mit Luft in Berührung gekommen war. Wenn man nach einem Absorptionsversuch den Wasserstoffdruck über dem Palladium auf 0,5 mm während einer halben Stunde erniedrigte, dann den Wasserstoffdruck auf den anfänglichen Wert¹⁾ wieder erhöhte, so änderte sich der Druck wie beim ersten Versuch, auch wenn das Blech vor dem zweiten Versuch bis 48 Stunden in Wasserstoff bei Zimmertemperatur gewesen war. In Tabelle 1 sind Beispiele hierfür wiedergegeben.

Das auf 500° erhitze Palladiumblech war vor dem zweiten Versuch 18 Stunden und vor dem dritten Versuch 6 weitere Stunden mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur, das auf 800° erhitze vor dem zweiten Versuch 48 Stunden mit Wasserstoff in Berührung gewesen.

¹⁾ Der anfängliche Wasserstoffdruck bei den Absorptionsversuchen bei 100 und 150° betrug immer 735—740 mm, bei den Versuchen bei 200° 685 bis 690 mm Hg.

Tabelle 1.

Zuvor auf 500° erhitzt				Zuvor auf 800° erhitzt		
Min.	Druckabfall in mm Hg			Min.	Druckabfall in mm Hg	
	1. Vers.	2. Vers.	3. Vers.		1. Vers.	2. Vers.
1	7,5	4,0	—	1	3,4	3,7
2	—	11,5	12,2	2	8,5	8,2
3	17,0	18,0	18,7	3	13,0	13,0
4	25,5	25,0	26,0	4	17,5	—
5	33,5	31,0	32,0	5	22,0	20,7
6	—	—	36,5	6	26,3	—
7	—	40,0	40,4	7	—	27,8
8	42,5	43,0	43,0	8	30,2	—
9	—	—	45,7	10	—	33,6
10	47,0	46,0	46,7	11	35,5	—
12	49,2	48,5	49,0	12	37,7	37,2
14	50,3	49,6	50,0	14	39,0	39,4
16	—	50,0	—	16	42,3	42,2
18	—	—	51,0	19	44,2	—
20	51,1	—	—	20	—	43,8
22	—	51,0	51,0	22	45,5	—
24	52,5	50,8	—	24	—	45,3
30	—	51,1	—	28	46,5	—
				29	—	45,6
				35	—	45,7
				40	—	47,1

Versuchsergebnisse.

Ein Beispiel für die Bestimmung der Druckabnahme in Abhängigkeit von der Zeit infolge der Wasserstoffabsorption durch das Palladium ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Min.	p mm Hg	Δp_L	Δp_{Pd}	Min.	p mm Hg	Δp_L	Δp_{Pd}
0	740	0	0	24	711,0	2,9	26,1
1,5	738,6	0,3	1,1	26	708,3	3,0	28,7
4	736,4	0,9	2,7	28	706,0	3,1	30,9
4	735,0	1,2	3,8	30	703,5	3,2	33,3
6	732,8	1,7	5,5	37	696,0	3,4	40,6
9	730,5	2,1	7,4	41	691,8	3,45	44,75
11	727,5	2,2	10,3	46	686,8	3,6	49,6
15	721,8	2,4	15,8	51	682,0	3,7	53,3
18	717,7	2,6	19,7	56	678,7	3,8	57,5
20	715,6	2,7	21,7	61	674,0	3,9	62,1
22	713,3	2,8	23,9				

Ein Palladiumblech — seine Dicke war 0,19 mm und seine Oberfläche 4,109 cm² —, das auf 500° zwei Stunden lang erhitzt worden war und dann bei 100° Wasserstoff absorbierte, ergab den in der Tabelle wiedergegebenen Druckabfall in p mm Hg mit der

Zeit. Zieht man von den Differenzen die Änderung des Druckes, die sich bei derselben Temperatur im leeren Porzellanrohr ergab, Δp_L , ab, so findet man die Druckänderungen Δp_{Pd} , die sich durch die Wasserstoffabsorption des Palladiums ergeben.

In Fig. 2 und 3 ist der Druckabfall durch die Wasserstoffabsorption für ein Palladiumblech von 0,557 g, das eine Dicke von 0,19 mm und eine Oberfläche von 4,109 cm² hatte, bei 100° und

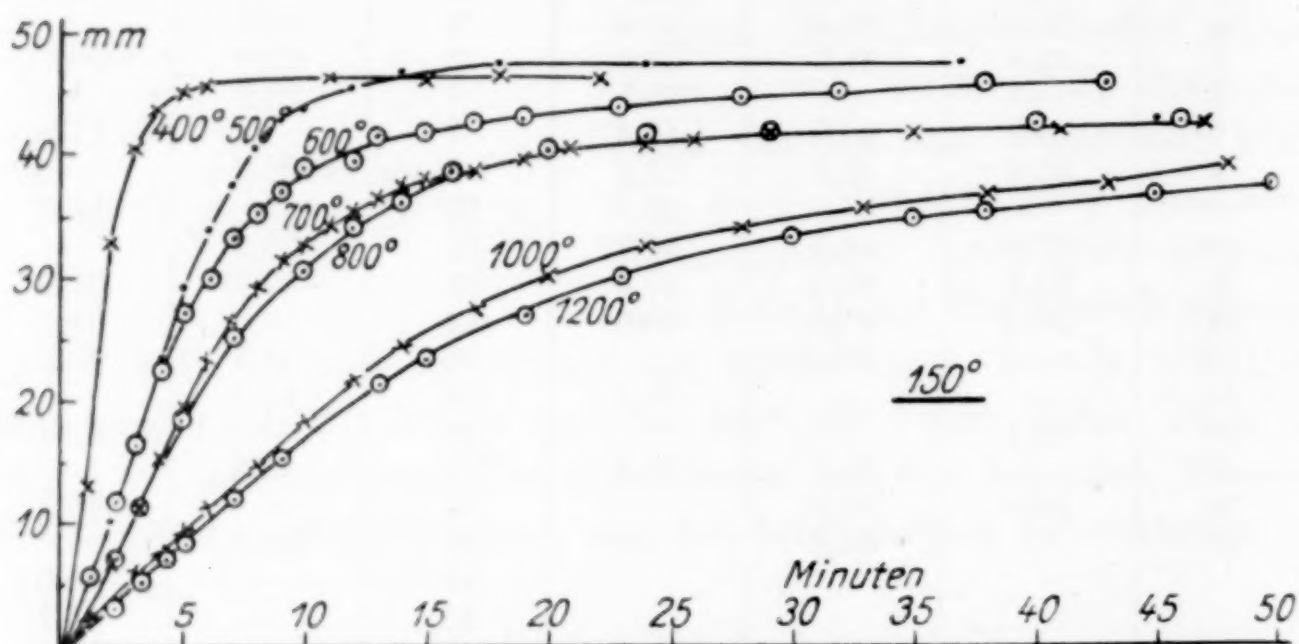


Fig. 2.

150° wiedergegeben. Im harten Zustand absorbierte das Blech nicht merklich, ebenso nicht nach dem Erhitzen auf 100° und 150°. Erst wenn es auf 400° erhitzt war, trat eine schnelle Absorption des Wasserstoffes ein. Durch höheres Erhitzen vor der Absorption sank die Geschwindigkeit. Den Kurven des Druckabfalls in Abhängigkeit von der Zeit sind die Temperaturen, auf die vor der Absorption das Blech während 2 Stunden erhitzt worden war, beigeschrieben. Nach dem Erhitzen des Bleches auf die in den Figuren angegebenen Temperaturen wurde zuerst die Absorption bei 150° bestimmt, darauf auf 100° abgekühlt, während der Abkühlung von 150° auf 100° das Blech durch Abpumpen des Wasserstoffes bis auf 0,5 mm entgast und schließlich die Geschwindigkeit des Druckabfalles bei 100° nach Zulassen des Wasserstoffes bis zu ungefähr 740 mm Druck bestimmt.

Zur Messung der Absorptionsgeschwindigkeit ist es nicht notwendig, daß der Wasserstoff im ganzen Absorptionsgefäß genau dieselbe Temperatur hat. Wenn nur die Temperaturverteilung sich während des Versuches nicht ändert, so können durch die ungleichmäßige Temperaturverteilung keine Fehler entstehen. Zur Bestimmung aber der Wasserstoffmengen in Milligramm, welche in

100 g Palladin gelöst sind, pro 100 g Palladium, ist es erforderlich, die mittlere Temperatur in der Absorptionsapparatur zu kennen. Zu diesem Zweck wurde das Temperaturgefälle im Ofen bestimmt. Mit diesem Wert der mittleren Temperatur berechnet sich, daß bei 150° und 760 mm von 100 g Palladium 30 mg Wasserstoff absorbiert werden. A. SIEVERTS¹⁾ fand, daß bei 183° 20,49—26,15 mg und bei

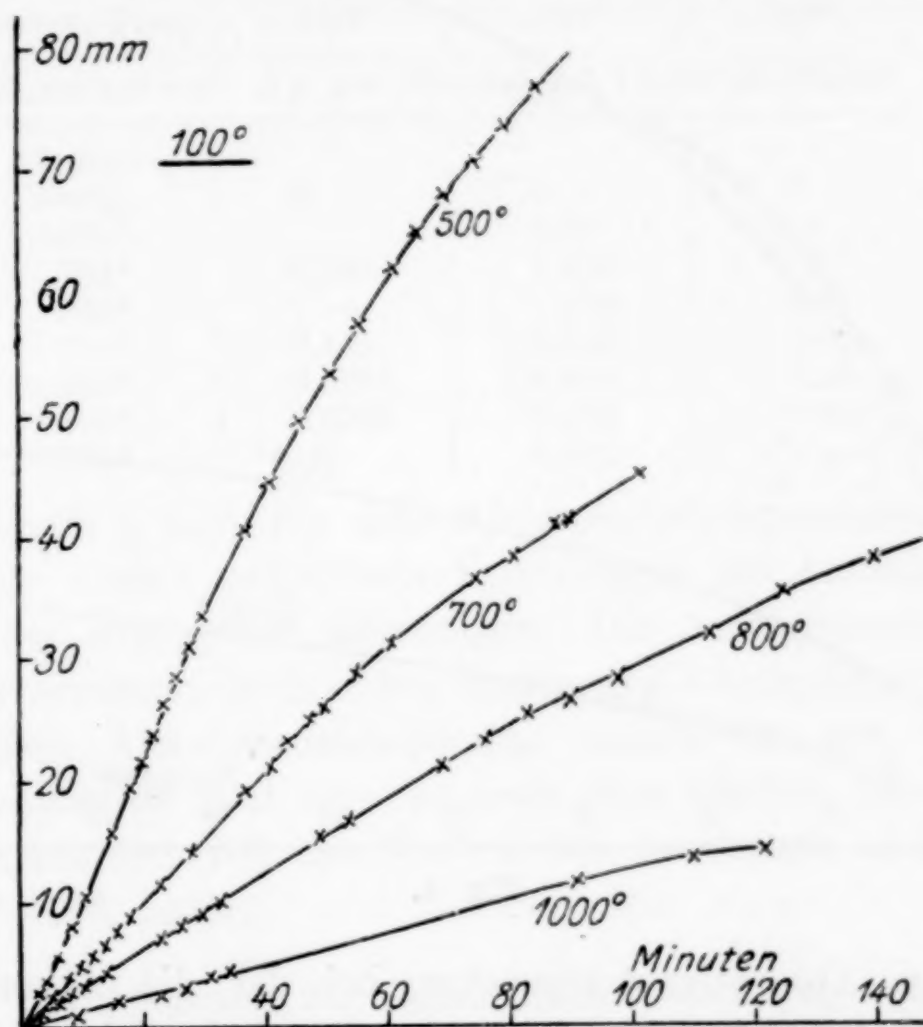


Fig. 3.

138° 38,7—51,6 mg Wasserstoff von 100 g Palladium absorbiert werden. Hieraus interpoliert sich für 150° der Wert von 34 mg Wasserstoff, gelöst von 100 g Palladium.

Für ein zweites Palladiumblech²⁾ — 0,575 g, 0,2 mm dick und 4,23 cm² Oberfläche — wurde die Absorptionsgeschwindigkeit bei 200° bestimmt, nachdem es zuvor je zwei Stunden auf die den Kurven in Fig. 4 beigeschriebenen Temperaturen bei 11 mm Wasserstoffdruck erhitzt worden war. Der Anfangsdruck des Wasserstoffes betrug 685—690 mm.

¹⁾ Z. phys. Chem. 88 (1914), 114.

²⁾ Die Menge des vom zweiten Palladiumblech nach dem Erhitzen auf 600° absorbierten Wasserstoffes ist außerordentlich groß. Sie berechnet sich zu 236 mg Wasserstoff bei 760 mm. Sie beträgt rund das Zehnfache des aus den SIEVERT'schen Angaben interpolierten Wertes von 23 mg Wasserstoff auf 100 g Palladium.

Die Anfangsgeschwindigkeiten der Absorption, gemessen durch den Druckabfall pro Minute und 1 cm² Oberfläche des Palladiumbleches, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei 100°,

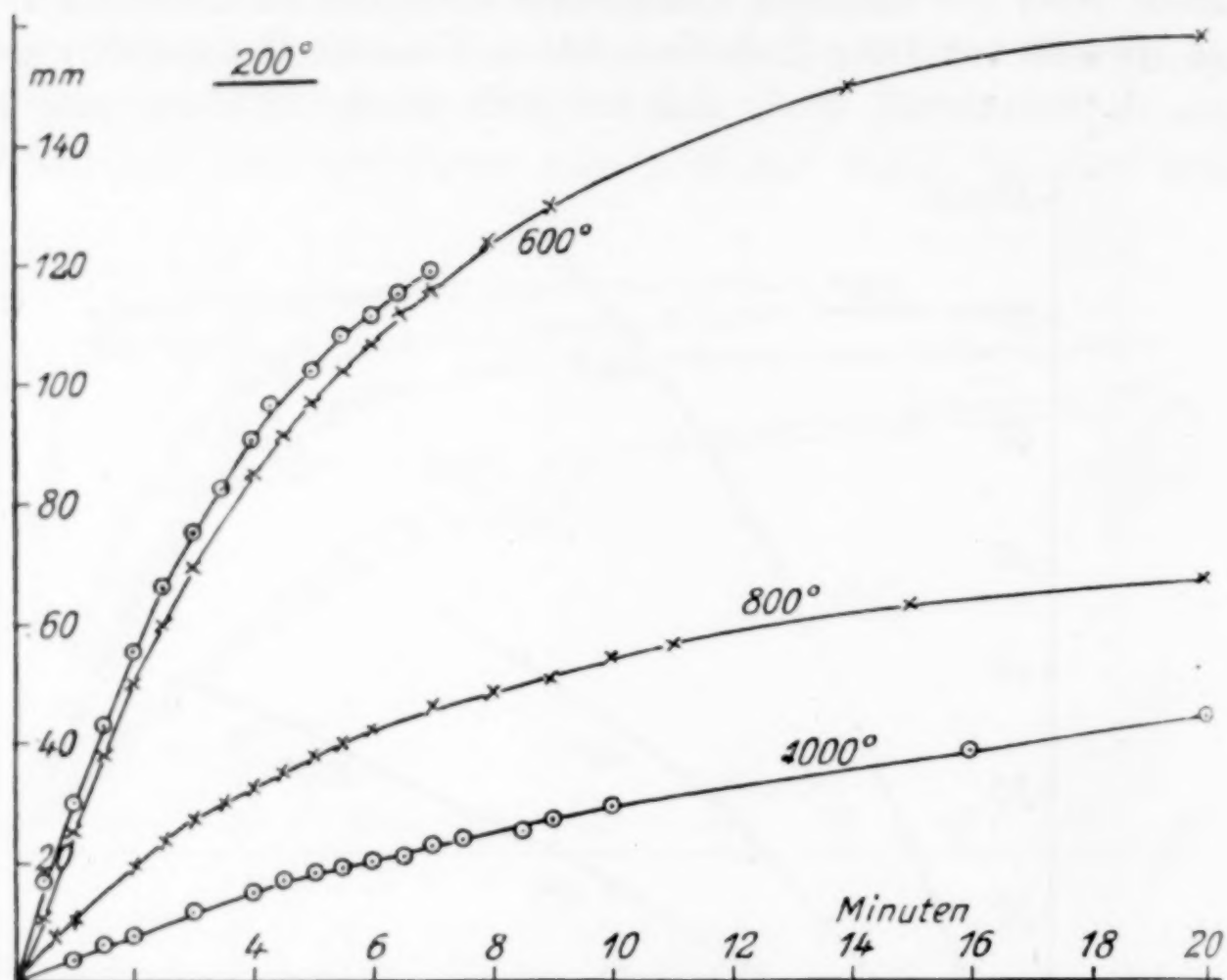


Fig. 4.

der tiefsten Absorptionstemperatur, bei der die Absorption am langsamsten vor sich geht, weicht der Druckabfall in Abhängigkeit von der Zeit am wenigsten von einer Geraden ab.

Tabelle 3.

Absorpt.-Temp.	100°	150°	200°
vorh. erhitzt auf	Minuten		
400°	—	2	—
500°	30	4	—
600°	—	5	2
700°	55	6	—
800°	80	7	3
1000°	> 91	10	4
1200°	—	11	—

In Tabelle 3 sind die Minuten angegeben, während denen die Anfangsgeschwindigkeit ihren konstanten Wert beibehält. Nach diesen Zeiten wird der Druckabfall geringer. Der Druckabfall mit

der Zeit ist um so länger linear, je niedriger die Absorptionstemperatur ist, und außerdem um so länger linear bei derselben Absorptionstemperatur, je höher das Blech vor der Absorption erhitzt war, in beiden Fällen also je langsamer der Wasserstoff vom Palladium aufgenommen wird.

Tabelle 4.

Absorpt.-Temp.	100°	150°	200°
vorh. erhitzt auf	Δp pro Minute und 1 cm ² Oberfläche		
Absorpt.-Temp.	0	0	0
400°	—	4,00	—
500°	0,268	1,421	—
600°	—	1,325	6,5
700°	0,141	0,945	—
800°	0,0761	0,875	2,13
1000°	0,0316	0,460	0,921
1200°	—	0,421	—

In Tabelle 4 sind für drei Absorptionstemperaturen und für verschiedene vorher ausgeführte Erhitzungen die Anfangsgeschwindigkeiten der Absorption eingetragen. Die Anfangsgeschwindigkeit ist, wie zu erwarten, kleiner bei niedrigerer Absorptionstemperatur. Bei derselben Absorptionstemperatur nimmt sie mit wachsender Glühtemperatur ab und erreicht nach dem Glühen bei 1200° ungefähr den zehnten Teil des Wertes, den sie vorher, nach dem Erhitzen auf 400°, hatte.

II. Die Änderung der Kristallitenorientierung bei der Rekristallisation.

Das zu den Absorptionsversuchen benutzte Palladiumblech hatte im harten Zustande die Struktur eines harten Kupferbleches von hohem Walzgrade.¹⁾ Sie bestand aus einander parallelliegenden schmalen Fasern. Es ist wahrscheinlich, daß auf der Oberfläche des harten Palladiumbleches die Dodekaederebene liegt. Beim Erhitzen des Bleches bis 300° ändert sich diese Struktur nicht. Erst bei 400° tritt ein neues, sehr kleines Korn auf, doch sind die hierbei entstehenden Kristallite so klein, daß eine Bestimmung ihrer Orientierung auf der Walzebene noch nicht möglich ist. Nach dem Erhitzen auf 550° sind die Kristallite so weit gewachsen, daß eine Bestimmung ihrer Orientierung möglich wird. Die Auszählung ergab, daß 78% aller Kristallite mit Dodekaederebenen auf der Walzebene

¹⁾ G. TAMMANN und H. H. MEYER, *Z. f. Metallkunde*, 19. Jahrg. (März 1927), Heft 3, S. 83.

lagen, Tabelle 5, weil sie beim Drehen um je 180° die maximale Reflexion zeigen. Die anderen 22% reflektierten beim Drehen um 360° einmal bei 150° , das andere Mal bei 210° , was der Ikositetraederebene entspricht. Andere Ebenen wurden überhaupt nicht gefunden. Glüht man das Palladiumblech je zwei Stunden bei noch höheren Temperaturen, so nimmt die Zahl der Kristallite mit Ikositetraederebenen stark ab, und nach dem Glühen bei 1200° sind diese Kristallite ganz verschwunden.

Tabelle 5.

Erhitzt je 2 Stdn. in H_2 auf	(110) in Proz.	(112) in Proz.	Zahl der Kristallite pro mm^2
300°	—	—	—
400	—	—	885
550	78	22	178
700	74	26	102
800	—	—	35
830	87	13	—
1000	96	4	22
1200	100	0	9

Der Rekristallisationsvorgang beim Palladium unterscheidet sich von dem des Kupfers nur dadurch, daß nach hinreichend langem und starkem Glühen das Kupfer 100% Würfebenen, das Palladium 100% Dodekaederebenen in der Walzebene zeigt.

Geätzt wurde das Palladiumblech mit konzentrierter Salpetersäure, die eine Spur Salzsäure enthielt. Nach der Einwirkungszeit von 1—2 Minuten beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Zu Beginn dieser Gasentwicklung muß die Einwirkung unterbrochen werden, weil sonst ein schwarzbrauner Belag sich bildet, der das Ätzbild verdeckt. Von Chlorwasser wurde das Palladiumblech während mehrerer Tage bei Zimmertemperatur nicht angegriffen; erst nach 14 Tagen war die Lösung gelb gefärbt.

III. Die Absorption von Wasserstoff an Palladiumkathoden.

Die Absorptionsgeschwindigkeit des elektrolytisch bei 20° entwickelten Wasserstoffes an Palladiumkathoden, die von gleichen Dimensionen, aber in verschiedener Weise vorbehandelt waren, unterscheidet sich von der des Wasserstoffgases bei 150° wesentlich.

Der atomar, elektrolytisch entwickelte Wasserstoff dringt wohl in Form von Atomen direkt in die Palladiumelektrode ein, während der molekulare Wasserstoff bei erhöhter Temperatur erst in den obersten Schichten des Palladiums in Atome gespalten wird, die

dann ins Palladium weiter diffundieren. Entsprechend der Verschiedenheit der beiden atomistischen Vorgänge ist auch die Aufnahmegeschwindigkeit eine andere.

Bei schwachen Strömen, unter 25 Milliampere pro cm^2 Kathodenoberfläche, wird zu Anfang der Elektrolyse sowohl von harten als auch weichen Palladiumblechen aller Wasserstoff absorbiert. Die Anfangsgeschwindigkeit der Absorption ist dann bei allen Blechen dieselbe. Bei stärkeren Strömen entwickeln sich an den Palladiumblechen schon am Anfang der Elektrolyse Wasserstoffblasen, bei 26,4 Milliampere pro 1 cm^2 Kathodenoberfläche nach 20 Minuten etwa $0,3 \text{ cm}^3$. Aber obwohl mehr Wasserstoffionen an das Palladium herangeführt wurden, als Wasserstoffatome von demselben aufgenommen wurden, so ist doch die Anfangsgeschwindigkeit der Absorption für harte und weiche Bleche innerhalb der Fehlergrenze dieselbe, wie in Tabelle 6 zu sehen ist.

Tabelle 6.

Vor- behandlung	$\text{cm}^3 \text{ H}_2$ pro 1 Min. und 1 cm Oberfläche	
	4 M.-A.	26,4 M.-A.
hart	0,032	0,181
400°	—	0,176
450	0,030	—
700	0,029	0,169
1000	0,026	0,162

Erst nach einiger Zeit treten Differenzen in den von den verschiedenen vorbehandelten Blechen aufgenommenen Wasserstoffmengen auf, und zwar ist die Reihenfolge der aufgenommenen Mengen bei stärkerer Wasserstoffbeladung die der Absorptionsgeschwindigkeiten bei 150° . Aber die Mengen des kathodisch absorbierten Wasserstoffes unterscheiden sich nicht so stark bei den einzelnen Blechen wie die Absorptionsgeschwindigkeiten bei 150° , wie Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Vorbehandlung	Δp pro Min. und 1 cm^2 Pd bei 150°	$\text{cm}^3 \text{ H}_2$, kath. absorbiert von 1 g Pd	
		bei 4 M.-A. nach 6,2 Stdn.	26,4 M.-A. nach 1,5 Stdn.
400°	4,00	—	6,70
450	—	8,35	—
700	0,945	8,29	6,49
1000	0,460	7,24	6,05
hart	0,0	6,27	6,20

Versuchsanordnung.

Bei den Messungen stand eine Palladiumkathode zwischen zwei Platinanoden, wie es die Fig. 5 chematisch angibt. Vier gleiche Elektrolysiergefäße mit gleich großen¹⁾ Palladiumkathoden und ein fünftes Gefäß, das an Stelle der Palladiumkathode eine mit Wasserstoff gesättigte Platinkathode ungefähr gleicher Dimensionen hatte, waren in denselben Stromkreis hintereinander geschaltet. In dem Elektrolyten, 1,6 n-Schwefelsäure, war vor den Versuchen einige Stunden kräftig Wasserstoff entwickelt worden, um ihn mit Wasserstoff zu sättigen. Der bei der Messung an den einzelnen Kathoden

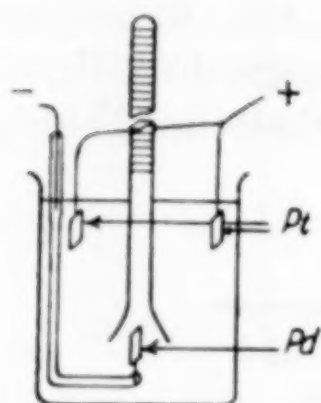


Fig. 5.

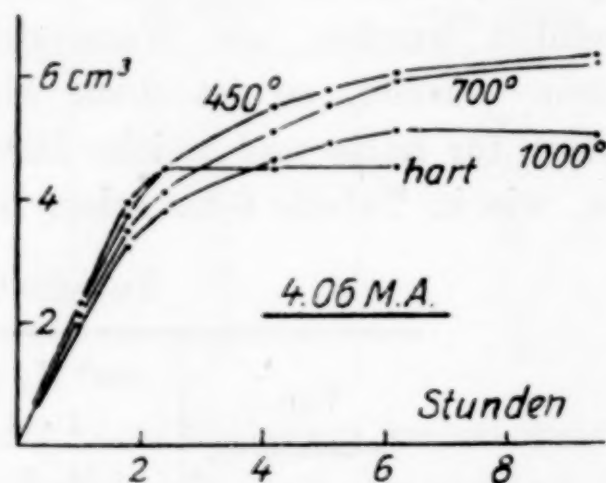


Fig. 6.

entwickelte Wasserstoff wurde in den unten trichterförmig erweiterten Eudiometerrohren aufgefangen und die Volumina auf 0° und 760 mm reduziert. Die Differenz zwischen dem an einer Palladiumkathode und dem an der Platinkathode entwickelten Wasserstoffvolumen ergab die von dieser Palladiumkathode absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter bis zu 5%.

Während der Beladung der Palladiumkathoden tritt auch bei einer Stromdichte von 4,06 Milliamp. eine Übersättigung der oberen Schichten der Kathode ein. Bei der durch Fig. 6 wiedergegebenen Versuchsreihe wurde vor jeder Ablesung der Strom unterbrochen und gewartet, bis der vom übersättigten Palladium abgegebene Wasserstoff sich vollständig entwickelt hatte. Je näher das Palladium seiner Sättigung kommt, um so länger dauert die Abgabe des zuviel aufgenommenen Wasserstoffes.

¹⁾ Die 4 Palladiumkathoden bei 5 Milliamp. Stromstärke waren jede 0,1 mm dick, 0,0714 g schwer und hatten eine Oberfläche von je 1,23 cm². Bei 30 Milliamp. waren die Pd-Kathoden 0,168 mm dick, 0,108 g schwer und die Oberfläche je 1,134 cm².

Bestimmt man die vom Palladium aufgenommene Wasserstoffmenge ohne Rücksicht auf die Übersättigung, indem man alle 5 Minuten die bei einer Stromdichte von 26,4 Milliamp. entwickelten Wasserstoffmengen abliest, so erhält man die Absorptionskurven der Fig. 7. Die in der Figur angegebenen Glühtemperaturen der verschiedenen Kathoden geben für den Beginn und das Ende der Absorption die Reihenfolge der betreffenden Absorptionskurven an. Die nach Aufhebung der Übersättigung im Palladium verbliebenen Wasserstoff-

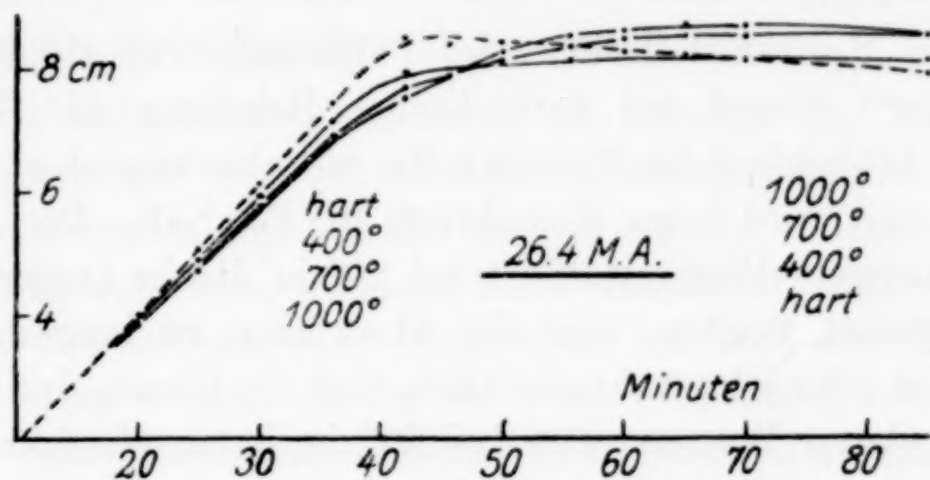


Fig. 7.

mengen sind in Tab. 7 angegeben. Das harte Blech unterscheidet sich von den ausgeglühten dadurch, daß es sich stärker übersättigen läßt als diese, schon nach 42 Minuten Beladungsdauer in den gesättigten Zustand überzugehen beginnt, seinen Überschuß an Wasserstoff aber zum Schluß langsamer abgibt als die weichen. Erst nach 18 Stunden hört die freiwillige Gasentwicklung auf, während sie an den weichen Kathoden schon nach 12 Stunden beendet ist.

IV. Zusammenfassung und Deutung der Versuchsergebnisse.

Hartes Palladiumblech absorbiert nicht merklich gasförmigen Wasserstoff. Auch nach dem Erhitzen bis 200° ist die Absorptionsgeschwindigkeit noch außerordentlich gering. Erst nach dem Erhitzen auf 400° wird der gasförmige Wasserstoff bei 150° schnell absorbiert, und zwar mit der maximalen Geschwindigkeit. Denn beim Erhitzen auf höhere Temperaturen nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit sehr erheblich ab.

Die Unfähigkeit des harten Bleches, gasförmigen Wasserstoff zu absorbieren, kann als ein Kaltbearbeitungseffekt aufgefaßt werden. Bei der Kaltbearbeitung ändern sich ja nicht nur die elastischen Eigenschaften. Die Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit nach vorhergehendem Glühen, die mit wachsender Glühtemperatur zu-

nimmt, ist dagegen auf eine Änderung der Kristallitenorientierung zurückzuführen. Denn auf der Oberfläche des harten Bleches liegen Dodekaederebenen und nach dem Glühen bei 500—700° sind $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ der Kristallitenebenen auf der Walzebene Ikositetraederebenen, deren Zahl nach dem Ausglühen bei höheren Temperaturen zugunsten der Dodekaederebene abnimmt. Je mehr Ikositetraederebenen mit der Walzebene zusammenfallen, desto schneller absorbiert das Blech den gasförmigen Wasserstoff. Dieses Resultat kann in folgender Weise gedeutet werden.

In den Mischkristallreihen des Palladiums mit Gold¹⁾, Silber²⁾ und Kupfer²⁾ nimmt bei kathodischer Beladung mit Wasserstoff bei 20° die Löslichkeit des Wasserstoffes mit abnehmendem Palladiumgehalt ab und wird beim Molenbruch 0,5 Pd Null. Die Löslichkeit von molekularem Wasserstoff ist bei 20° in diesen Legierungsreihen nicht bestimmt worden, weil die Absorption zu langsam vor sich geht. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die Grenze der Löslichkeit des molekularen Wasserstoffes bei 20° in jenen Mischkristallreihen dieselbe ist wie bei der kathodischen Beladung. Bei erhöhter Temperatur von über 220°, bei der schon ein Platzwechsel in den Gittern jener Legierungsreihen stattfindet, wird die Grenze der Löslichkeit von 0,5 Mol Pd etwas überschritten.³⁾

Die Deutung dieser Grenze war in kurzem folgende.⁴⁾ Die Wasserstoffatome können sich in dem Palladium nur längs den mit Palladiumatomen dichter besetzten Gittergeraden bewegen. Diejenigen Gittergeraden, die nur mit Palladiumatomen besetzt sind, und bei 0,5 Mol Pd verschwinden, verlaufen parallel der Körperdiagonale und den Würfelkanten. Wenn die Wasserstoffatome im Palladium auf den Gittergeraden parallel den Würfelkanten wandern würden, so müßte die Absorptionsgeschwindigkeit eines Bleches, auf dem die Anzahl der Kristallite mit Würfelebenen auf der Oberfläche am größten ist, auch die maximale Absorptionsgeschwindigkeit haben. Nun werden Würfelebenen auf der Oberfläche des rekristallisierten Palladiumbleches überhaupt nicht beobachtet. Wohl aber fiel die maximale Zahl der Kristallite mit der Ikositetraederebene auf dem Blech mit dem

¹⁾ BERRY, *Journ. chem. Soc.* **99** 1 (1911), 463.

²⁾ NOWAK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **113** (1920), 1.

³⁾ A. SIEVERTS, *Z. anorg. Chem.* **92** (1914), 339ff.

⁴⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **107** (1919), 97—99, siehe dort auch die Tabelle S. 97 über die Zahl der Gittergeraden, besetzt nur mit Pd-Atomen, in Abhängigkeit vom Pd-Gehalt der Mischkristalle.

Maximum der Absorptionsgeschwindigkeit zusammen. Senkrecht zur Körperdiagonale des Würfels liegen die Oktaederebenen. Ein Blech, auf dessen Oberfläche die Kristallite nur mit Oktaederebenen liegen, müßte die maximale Geschwindigkeit der Absorption zeigen, wenn die Wasserstoffatome im Palladium auf den Gittergeraden parallel der Körperdiagonale des Würfels wandern. Nun fällt die maximale Absorptionsgeschwindigkeit mit dem Maximum der Ikositetraederebene zusammen, und diese Ebene ist diejenige, welche mit der Oktaederebene den kleinsten Winkel von allen auf der Oberfläche des Bleches beobachteten Kristallitenebenen bildet.

Bei der kathodischen Beladung ist anfangs die Absorptionsgeschwindigkeit auf den verschieden vorbehandelten Blechen nicht merklich verschieden und die des harten Bleches unterscheidet sich von denen der erhitzten, weichen, nicht wesentlich, während bei der Absorption von molekularem Wasserstoff bei 150° das harte Blech gar nicht und die weichen Bleche um so schneller absorbieren, je mehr Kristallite mit Ikositetraederebenen auf ihrer Oberfläche liegen. Hieraus folgt, daß der Vorgang der Spaltung der Wasserstoffmoleküle in Atome vor allem auf den Ikositetraederebenen stattfindet, auf den Dodekaederebenen viel langsamer vor sich geht und daher das harte Blech nicht merklich absorbiert, während atomarer Wasserstoff auch auf diesen Ebenen eindringen kann. Je mehr atomarer Wasserstoff adsorbiert ist, desto merklicher wird der Unterschied in der Absorptionsgeschwindigkeit der Dodekaeder- und der Ikositetraederebenen.

Wenn auch aus den Untersuchungen hervorgeht, daß die Geschwindigkeit der Absorption des molekularen und atomaren Wasserstoffes auf der Ikositetraederebene eine maximale ist, so kann doch nicht behauptet werden, daß auf anderen Ebenen die Absorption überhaupt nicht vor sich geht.

Um die scharfe Grenze der Löslichkeit des atomaren Wasserstoffs in den Mischkristallreihen zu verstehen, muß noch die Hypothese zu Hilfe genommen werden, daß, je mehr fremde Atome im Palladiumgitter vorhanden sind, desto strenger der Diffusionsweg des Wasserstoffes längs den Körperdiagonalen, die nur mit Palladiumatomen besetzt sind, vorgeschrieben ist. Diese Hypothese kann damit begründet werden, daß die Kraftfelder im Palladiumgitter durch Einlagerung fremder Atome wesentlich verändert werden.

V. Der Einfluß der Luft auf die Absorptionsgeschwindigkeit eines Palladiumbleches.

Die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes sinkt sehr erheblich, wenn das mit Wasserstoff beladene Palladium mit der Luft in Berührung kommt. Palladiumschwarz zeigt dagegen eine Wirkung der Luft, auf die von ihm absorbierte Wasserstoffmenge nicht.¹⁾ Es wäre möglich, daß durch Wasserbildung im Palladium Wassermoleküle die Gittermaschen des Palladiums teilweise verstopfen und beim Abpumpen bei 150° nur zum Teil entfernt werden und dadurch die Absorptionsgeschwindigkeit im dichten Palladium stark herabsetzen, während sie beim Abpumpen aus Palladiumschwarz viel schneller entweichen.

Den Einfluß der Luft auf die Absorptionsgeschwindigkeit eines Palladiumbleches zeigt Fig. 8. Die Kurve 1 bezieht sich auf ein

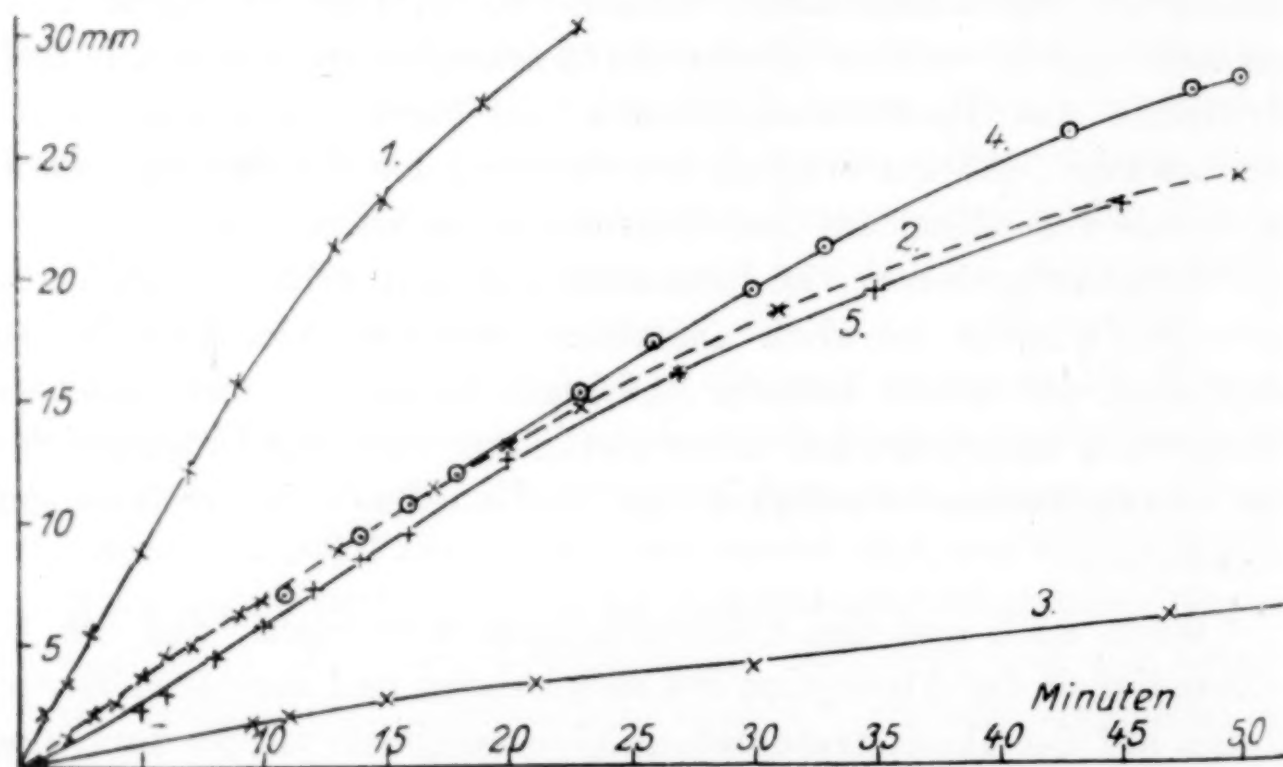


Fig. 8.

Palladiumblech, das zuvor im Wasserstoff von Atmosphärendruck auf 1200° erhitzt, dann bei 150° im Wasserstoff bei 0,5 mm eine halbe Stunde gehalten war und schließlich bei dieser Temperatur zur Wasserstoffabsorption gelangte. Die Kurve 2 bezieht sich auf dasselbe Blech, das aber vor der Absorption 3 Tage an der Luft gelegen hatte. Die Berührung des Palladiumbleches mit der Luft hat einen bleibenden Einfluß auf seine Absorptionsgeschwindigkeit, der sogar nach dem Ausglühen im Wasserstoff von 1 Atm. bei 1000° erhalten bleibt.

¹⁾ ANDREW und HOLT, *Proc. Roy. Soc. A* 89 (1914), 170ff.

Im folgenden wird ein Versuch beschrieben, welcher zeigen sollte, daß durch Walzen die Absorptionsgeschwindigkeit abnimmt, und durch erneutes Erhitzen bei 400° wieder auf den ursprünglichen Wert zunimmt. Durch die unvermeidliche Einwirkung der Luft beim Walzen des mit Wasserstoff beladenen Bleches wurde aber die Absorption stark herabgedrückt und die Richtung des Einflusses der Kristallitenorientierung nur qualitativ wiedergefunden.

Das weiche, mit Luft in Berührung gewesene Blech, dessen Absorption durch die Kurve 2 wiedergegeben ist, wurde gewalzt (Walzgrad 50%).¹⁾ Bei 150° wird seine Absorption durch die Kurve 3 beschrieben. Die ganz harten Bleche mit mehr als 90% Walzgrad absorbierten bei 150° nicht merkbare Mengen von Wasserstoff. Nach Verringerung der Dicke des weichen Bleches auf die Hälfte ist die Absorptionsgeschwindigkeit, wenn auch stark vermindert, doch noch eine merkbare. Nach dem Erhitzen bei 400° beschreibt Kurve 4, und dann nach dem Glühen bei 1000° Kurve 5 seine Absorption bei 150° . Auch nach dem Erhitzen auf 1000° in Wasserstoff unter dem Druck einer Atmosphäre ist die Absorptionsgeschwindigkeit des an der Luft gewesenen Bleches 7,1 mal kleiner als die des bei 1000° geglühten Bleches, das nur im harten und unbeladenen Zustand mit der Luft in Berührung gewesen war. In Tabelle 8 sind die Anfangsgeschwindigkeiten der Absorption nach der verschiedenen Vorbehandlung des Bleches in Millimeter pro Quadratcentimeter Oberfläche angegeben.

Auch bei der Absorption von kathodisch entwickeltem Wasserstoff wird durch Einwirkung der Luft auf das mit Wasserstoff beladene Blech die Absorption stark herabgesetzt, wenn nach der Einwirkung der Luft das Blech bei tieferer Temperatur (150°) im Vakuum entgast wird. Wenn es aber bei 400° entgast wird, so ist eine vorübergehende Einwirkung der Luft auf die Absorption ohne Einfluß. Die Punkte der Kurve 1 in Fig. 9 beziehen sich auf die Absorption eines Palladiumbleches, das bei 400° und 0,5 mm zwei Stunden lang erhitzt und dann kathodisch mit Wasserstoff beladen war, die Kreuze derselben Kurve auf dasselbe Blech, das nach der Beladung zwei Stunden mit der Luft in Berührung war, dann wiederum bei 400° eine Stunde lang entgast und darauf kathodisch mit Wasserstoff beladen wurde.

¹⁾ Durch mehrfaches Beladen mit Wasserstoff wird ein Palladiumblech weniger duktil. Ein solches Blech ist nach dem Walzen an den Rändern gezahnt, während ein nicht mit Wasserstoff beladen gewesenes Blech nach 50% igem Walzen glatte Ränder hat.

Nimmt man aber die Entgasung bei 150° vor, so ist die Absorption sehr viel geringer geworden (Kurve 2) und nimmt bei Wiederholung des Versuches weiter ab, wie die Lage der Kurve 3 zur Kurve 2 zeigt.

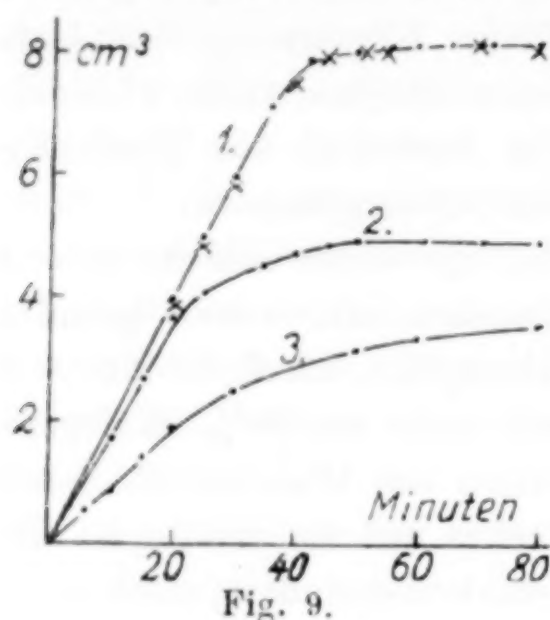


Tabelle 8.

Kurve	Vorbehandlung	Δp pro Min. u. cm ²
1	weich	0,4210
2	3 Tage Luft	0,1680
3	50% gewalzt	0,0135
4	400°	0,0796
5	1000°	0,0648

Die starke Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit und der im Gleichgewicht absorbierten Wasserstoffmenge von der Vorgeschichte und dem Zustand des dichten Palladiums, die bei feinverteiltem Palladium, Palladiumschwarz, nicht beobachtet wurde, hat Veranlassung zu folgender Deutung dieser Erscheinung gegeben.

Man hat angenommen, daß das Palladium in zwei verschiedenen Modifikationen, einer amorphen, aktiven, und einer kristallinen, inaktiven, bestehen kann.¹⁾ Eine Reihe von Autoren²⁾ haben angegeben, daß „frisches“ Palladiumblech (von hohem Walzgrad) gasförmigen Wasserstoff nicht absorbiert. Dieses soll also nach der Hypothese, die zwei verschiedene Modifikationen annimmt, kristallin sein, während das ausgeglühte amorph sein, oder einen amorphen Belag haben soll. ANDREW und HOLT suchen ihre Annahme der beiden Modifikationen durch den Nachweis einer Wärmetönung beim Erhitzen und Abkühlen von Palladiumblech zu stützen. Auf ihren Erhitzungskurven im Vakuum finden sich zuweilen bei 160° bis 170° sehr geringe Verzögerungen des Temperaturanstieges, und auf den Abkühlungskurven bei 125—135° Beschleunigungen des Temperaturabfalles. Bei einer reversiblen polymorphen Umwandlung können letztere nicht auftreten. Außerdem liegen die beobachteten Verzögerungen und Beschleunigungen noch ganz in den Grenzen

¹⁾ HOLT, EDGAR und FIRTH, *Z. phys. Chem.* **82** (1913), 517.

²⁾ HOLT, EDGAR und FIRTH, l. c.; FR. HALLA, *Z. phys. Chem.* **86** (1913), 496; MOND, RAMSAY und SHIELDS, *Z. phys. Chem.* **26** (1898), 109; *Z. anorg. Chem.* **16** (1898), 326.

der Versuchsfehler, worauf die Beobachter selbst aufmerksam machten. Es ist also nicht nötig, die verschiedene Absorptionsgeschwindigkeit von hartem und weichem Palladium auf zwei verschiedene Modifikationen zurückzuführen. Durch die Kaltbearbeitung ändern sich nicht nur die elastischen, sondern auch die chemischen Eigenschaften der Metalle. Dahin gehört auch die Tatsache, daß sogenanntes „frisches“, hartes Palladiumblech sehr viel langsamer absorbiert als weiches.

Durch die Berührung mit Luft wird die Absorptionsgeschwindigkeit eines Palladiumbleches stark erniedrigt. HOLT, EDGAR und FIRTH glauben, daß auch im Vakuum mit der Zeit die Absorptionsgeschwindigkeit des Palladiumbleches abnimmt. Doch können in ihrem Vakuum, erzeugt durch eine Sprengelpumpe, noch kleine Mengen Luft gewesen sein, welche die Verringerung der Absorptionsgeschwindigkeit verursachten. Der Einfluß der Luft auf die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch Palladium kann nicht auf die Bildung einer dünnen Oxydschicht zurückgeführt werden. Denn eine solche verschwindet bei der Berührung mit gasförmigem Wasserstoff schon bei 20°. Es bleibt wohl nur die Annahme übrig, daß im Palladium die Maschen der Gitternetzebenen durch Wassermoleküle zum Teil verstopft werden, wodurch die Absorptionsgeschwindigkeit sehr erheblich sinken kann.

Diese Annahme wird durch den folgenden Versuch gestützt. Derselbe zeigt, daß die Einwirkung der Luft keinen Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit hat, wenn das Palladiumblech vor der Einwirkung der Luft vollständig vom Wasserstoff befreit war. In

diesem Falle absorbiert es nach der Einwirkung der Luft ebenso, wie wenn es zuvor mit Luft nicht in Berührung gewesen wäre.

In Fig. 10 beziehen sich die Punkte auf die Absorption durch ein zuvor auf 400° erhitztes Palladiumblech. Darauf wurde dieses Blech entgast und die Absorption nochmals bestimmt, wobei sich die mit Kreuzen bezeichneten Werte ergaben. Die Absorption des Bleches ist also reproduzierbar. Darauf wurde das Blech bei 400°

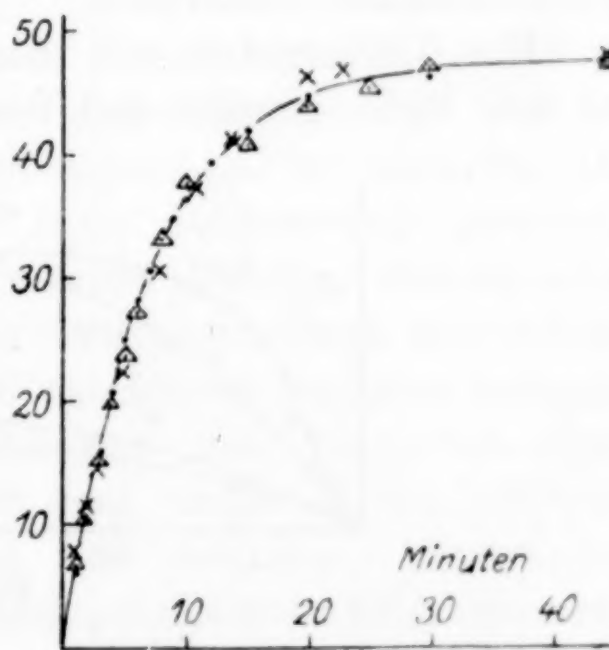


Fig. 10.

vollständig entgast und nach dem Erkalten Luft in die Apparatur gebracht. Nachdem das Blech bei 20° während 20 Stunden mit Luft in Berührung war, wurde es im Wasserstoff auf 400° erhitzt, entgast und dann bei 150° die Absorption ein drittes Mal bestimmt. Die Dreiecke in Fig. 10 geben den Verlauf dieser Absorption wieder. Innerhalb der Fehlergrenze ist die dritte mit der ersten und zweiten Absorption identisch, woraus folgt, daß die Luft nur dann absorptionsvermindernd einwirkt, wenn das Palladiumblech Wasserstoff enthält während der Berührung mit Luft. Wenn das Blech aber unbeladen der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, so hat die Berührung mit Luft keinen Einfluß auf die folgende Absorption.

VI. Die Absorption von gasförmigem Wasserstoff bei 300° durch Eisenblech.

Ein hartes Blech von Elektrolyteisen absorbiert bei 300° schneller gasförmigen Wasserstoff, als wenn es zuvor auf höhere Temperaturen erhitzt worden war. Mit der Erhitzungstemperatur nehmen sowohl die Absorptionsgeschwindigkeit als auch die zum Schluß absorbierte Menge ab und nach dem Ausglühen bei 1000° wird die Absorptionsgeschwindigkeit unmerklich.

Ein Vierkantstab von Elektrolyteisen wurde zu Blech von 0,1 mm Dicke gewalzt und das Blech aufgerollt. Die Oberfläche

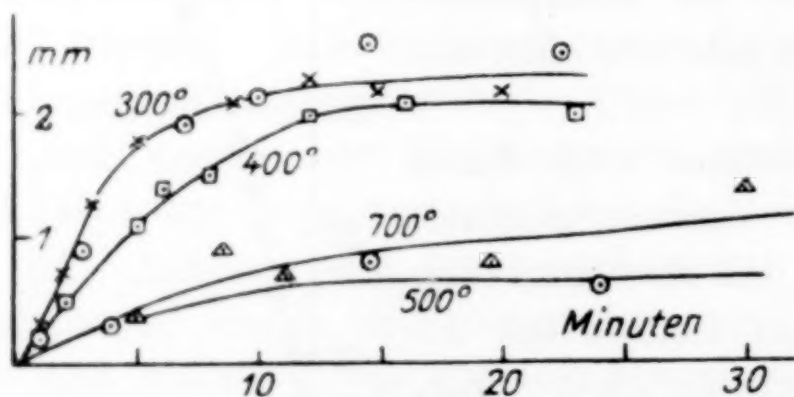


Fig. 11.

des Eisens betrug 636 cm^2 , sein Gewicht 23,9 g. Nachdem das Eisen im Wasserstoff bei Atmosphärendruck 2 Stunden auf 300° erhitzt war, wurde es entgast und der Wasserstoffdruck auf 740 mm gesteigert. Fig. 11 gibt den Druckabfall infolge der Wasserstoffabsorption mit der Zeit wieder. Die Bestimmung der Absorption des auf 300° erhitzten Bleches wurde wiederholt. Die erste Absorption ist durch Kreuze, die zweite durch Kreise gekennzeichnet. Man ersieht, daß die Absorption reproduzierbar ist innerhalb der Fehlergrenze. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Absorption in Millimeter pro

Minute und 1 dm^2 Oberfläche des Bleches sind in der Tab. 9 wiedergegeben für verschiedene Temperaturen, auf die das Blech 2 Stunden im Wasserstoff vor der Entgasung bei 300° und der Absorption bei 300° erhitzt worden war.

Tabelle 9.

Vorbehandlung in Grad	Δp pro Min. und 1 dm^2 Oberfläche
300	0,0680
400	0,0346
500	0,0118
700	0,0125
1000	0,0000
1100	0,0000

Bei etwa 350° beginnt die Bildung eines neuen Kornes im Eisen¹⁾, doch ist dasselbe sehr klein. Mit wachsender Temperatur vergrößert es sich und bei 520° wird das Eisen vollständig weich. Parallel mit diesen Vorgängen nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit und die schließlich absorbierte Menge des Wasserstoffes ab. Aber auch darüber hinaus, nachdem das Eisen bis ins γ -Feld erhitzt worden war, ändert sich die Absorptionsgeschwindigkeit noch sehr stark, indem sie bis auf den Nullwert herabsinkt.

Auf der Oberfläche des gewalzten Eisens liegen hauptsächlich Oktaederebenen (70%). Nach der Rekristallisation bei 700° ist ihre Zahl auf 10% gesunken. Dementsprechend ist auch die Absorptionsgeschwindigkeit auf etwa ihren fünften Teil gesunken. Auch beim Eisen scheint der Wasserstoff auf den Gittergeraden parallel der Körperdiagonale des Würfels am schnellsten zu wandern. Aber die durch die Änderung der Kristallitenorientierung bedingte Änderung der Absorptionsgeschwindigkeit wird noch von einer anderen Änderung überdeckt. Nach dem Ausglühen bei 1000° ist die Absorptionsgeschwindigkeit auf Null gesunken. Hierbei hat sich die regellose Orientierung eingestellt, wobei etwa 34% Oktaederebenen auf der Oberfläche des Bleches liegen, die aber durch das Ausglühen so verändert sind, daß sie Wasserstoff nicht mehr absorbieren. Beim Palladium nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit nach dem Ausglühen ebenfalls ab, aber hier scheint die Abnahme nur durch die Änderung der Kristallitenorientierung bedingt zu sein, während beim Eisen noch eine andere Veränderung des Eisens hinzukommt, welche die Absorptionsgeschwindigkeit bei hinreichend hohem Ausglühen auf den Nullwert herabdrückt.

¹⁾ C. CHAPPEL, *Ferrum* 13 (1916), 8.

VII. Die Absorption von gasförmigem Wasserstoff durch Nickelblech bei 200°.

Das aufgerollte Nickelblech mit 95% Walzgrad hatte eine Oberfläche von 287 cm² und ein Gewicht von 30,1 g. Die Absorption des Wasserstoffes durch Nickel ist sehr viel größer als durch Eisen. Die Fig. 12 gibt die Druckabnahmen mit der Zeit für dasselbe Nickelblech bei 200° wieder, nachdem es vorher im Wasserstoff auf verschiedene Temperaturen erhitzt und bei 200° entgast worden war. Die anfängliche Absorptionsgeschwindigkeit ist in Millimeter pro

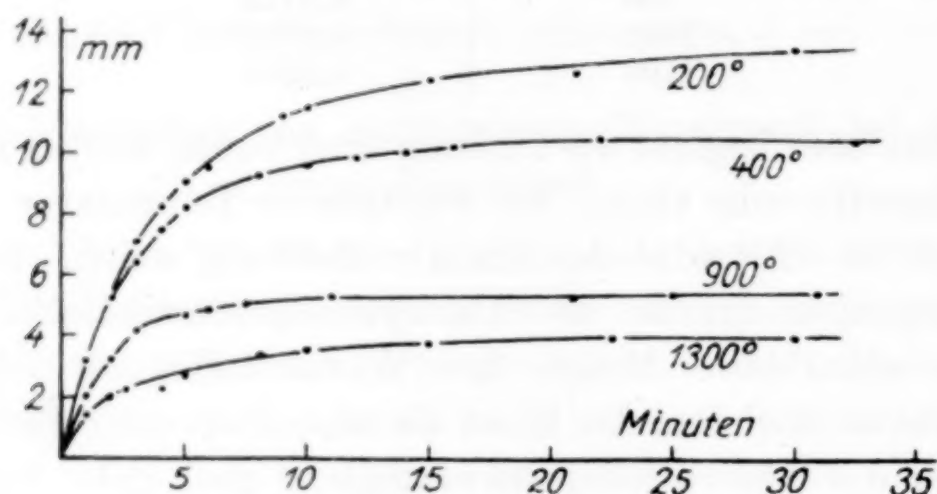


Fig. 12.

Minute und Quadratdezimeter Oberfläche des Bleches in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10.

Vorbehandlung in Grad	Δp pro Min. und 1 dem ² Oberfläche
200	1,115
400	1,115
900	0,697
1300	0,567

Die Änderung der Kristallitenorientierung in einem harten, sehr feinkörnigen Nickelblech kann wegen der Kleinheit des Kornes nicht bestimmt werden. Aber es ist bekannt, daß auf einem Blech mit 90% Walzgrad 96% der Kristallite mit Oktaederebenen auf der Walzebene liegen und daß bei 1300° nur noch 56% Oktaederebenen in der Oberfläche des Bleches sich befinden. Dem Nickel und dem Palladium kommen beiden das flächenzentrierte kubische Gitter zu, und bei beiden Metallen ist die Richtung der Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome am größten längs den Gittergeraden parallel der Körperdiagonale des Würfels.

VIII. Die Absorption von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff durch Eisen und Nickel.

Die Absorption von elektrolytisch bei 20° entwickeltem Wasserstoff durch Eisen- und Nickelkathoden unterscheidet sich wesentlich von der Absorption von gasförmigem Wasserstoff bei höherer Temperatur (300° bzw. 200°). Während die Aufnahmegeschwindigkeit von gasförmigem Wasserstoff durch vorhergehende Glühung verringert wird, ist die Absorption von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff durch weiche Kathoden der Menge und der Geschwindigkeit nach bedeutend größer als durch harte Kathoden.

Die Versuche wurden wie bei der Absorption von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff durch Palladium ausgeführt. Als Elektrolyt diente 1,1 n-Natronlauge. Die Dimensionen der Eisenkathoden waren: Oberfläche 5,2 cm², Dicke 0,228 mm, die der Nickelkathoden:

Oberfläche 4,79 cm², Dicke 0,288 mm.

Die Stromstärke betrug 25 Milliamp. Die Ergebnisse sind in den Figg. 13 und 14 angegeben.

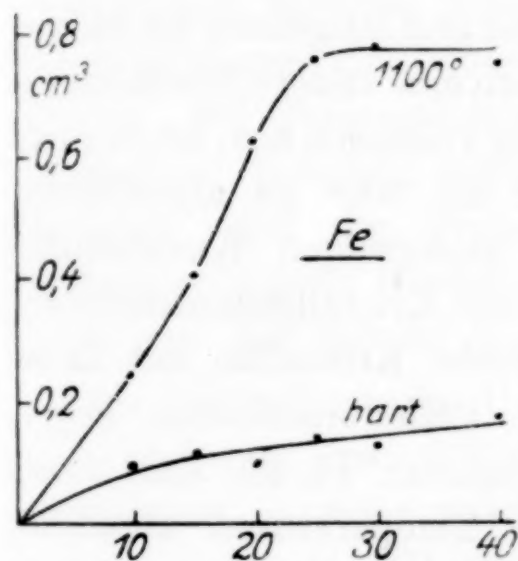


Fig. 13.

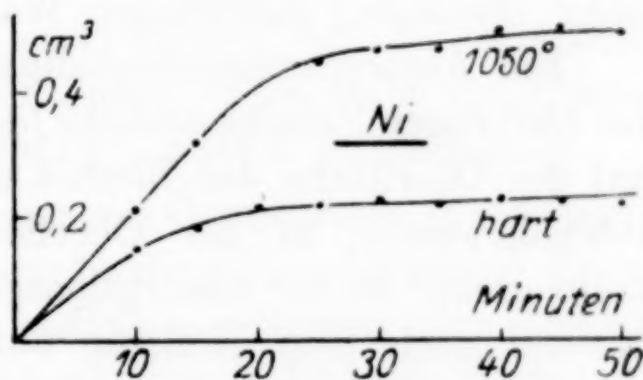


Fig. 14.

Der Einfluß des Glühens auf die Absorption durch Eisen- oder Nickelblech kathodisch entwickelten Wasserstoffes ist im Vergleich zur Absorption des gasförmigen Wasserstoffes der umgekehrte. Hieraus dürfte wohl gefolgert werden, daß es sich in beiden Fällen um verschiedene Vorgänge handelt, das erstemal um die Diffusion der Wasserstoffatome in die beiden Metalle, das andere Mal um die zuverige Aufspaltung der Wasserstoffmoleküle und die dann folgende Diffusion der Wasserstoffatome.

Zusammenfassung.

Durch die Kaltbearbeitung werden nicht nur die elastischen Eigenschaften der Metalle stark verändert, sondern auch die chemischen. Das galvanische Potential wird unedler, die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt zu (Eisen), die Farbe gewisser Goldlegierungen mit Silber oder Kupfer wird durch Walzen gelber und die Einwirkungsgrenzen

verschiedener chemischer Agenzien auf Gold-Silber- und Gold-Kupferlegierungen werden zu höherem Goldgehalt verschoben.

In diese Gruppe von Erscheinungen gehört auch die Wirkung des Bearbeitungsgrades des Palladiums, Eisens und Nickels auf die Absorptionsgeschwindigkeit von gasförmigem und elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff. Da es sich in diesen beiden Fällen um ganz verschiedene Vorgänge handelt, so ist auch das verschiedene Verhalten der drei Metalle in ihren verschiedenen Zuständen gegenüber dem Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur und den Wasserstoffionen bei 20° verständlich. Hartes Palladium absorbiert keinen gasförmigen Wasserstoff bei 150°, dagegen wird elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff von harten und weichen Blechen mit fast derselben Geschwindigkeit aufgenommen. Eisen und Nickel dagegen absorbieren im harten Zustand gasförmigen Wasserstoff bei 300° bzw. 200° schneller und mehr als weiche Bleche, elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff im harten Zustand weniger und langsamer als im weichen Zustand. Beim Eisen kommt hierzu noch eine andere Erscheinung. Nachdem sich im α -Eisen die γ -Umwandlung vollzogen hat, ist es nicht mehr imstande, gasförmigen Wasserstoff bei 300° zu absorbieren.

Die Absorptionsgeschwindigkeit des gasförmigen Wasserstoffes bei 150° durch Palladiumbleche hängt von der Kristallitenorientierung auf der Oberfläche des Bleches ab. Je mehr Kristallite mit Ikositetraederebenen in der Oberfläche des Palladiumbleches liegen, desto größer ist die Absorptionsgeschwindigkeit. Da die Zahl dieser Ebenen nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturen abnimmt, so nimmt auch die Absorptionsgeschwindigkeit von gasförmigem Wasserstoff mit höherer vorhergegangener Erhitzung ab. Bei der Absorption von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff tritt dieser Unterschied nicht so deutlich hervor. Auch beim Eisen und Nickel tritt der Einfluß der Kristallitenorientierung bezüglich der Absorption von gasförmigem Wasserstoff bei 300° bzw. 200° zutage. Auch hier ist die Absorptionsgeschwindigkeit auf der Oktaederebene die größte.

Die Absorptionsgeschwindigkeit eines Palladiumbleches, welches Wasserstoff gelöst enthält, wird durch vorhergehende Berührung mit der Luft stark verringert. Wenn das Palladium aber wasserstofffrei ist, so ist die Berührung mit der Luft ohne Wirkung auf seine Absorptionsgeschwindigkeit. Dieser Lufteinfluß ist dementsprechend wohl auf die Bildung von Wassermolekülen in den Gittermaschen des Palladiums zurückzuführen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1928.

Über gleichmäßig gefärbte Kristalle, die sich aus hinreichend tief unterkühlten Schmelzen bilden.

Von G. TAMMANN und F. LAASS.

Mit 15 Figuren im Text.

Impft man eine gefärbte, unterkühlte Schmelze, so hängt die Verteilung des Farbstoffes in der entstehenden Kristallmasse in hohem Maße von der Unterkühlung ab. Bei kleinen Unterkühlungen scheiden sich farblose Kristalle aus der Schmelze aus. Bei größeren Unterkühlungen sind aber die entstandenen Kristalle gleichmäßig gefärbt. Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der ungefärbten Kristalle entmischen sich die gefärbten Kristalle. Im folgenden wird die Frage untersucht werden, ob die gefärbten Kristalle wirkliche Mischkristalle sind, oder ob sie durch ein Eutektikum von sehr feinem Korn gleichmäßig gefärbt erscheinen.

Die mikroskopische Untersuchung mit Ölimmersion ergab allerdings, daß von etwa 500facher Vergrößerung an sehr kleine Farbstoffteilchen in einer anscheinend homogen gefärbten Grundmasse vorhanden waren. Ob diese Grundmasse noch kleinere Farbstoffteilchen enthielt, konnte auf mikroskopischem Wege nicht mehr festgestellt werden. Aber die Untersuchung über den Zerfall dieser gleichmäßig gefärbten Massen macht es sehr wahrscheinlich, daß auch sie nur anscheinend homogen gefärbt erscheinen, nicht aber wirkliche Mischkristalle sind.

Die Herstellung der gleichmäßig gefärbten Kristalle.

Es wurden in je 1 g flüssigem Benzophenon 0,5% verschiedener Farbstoffe gelöst, je ein Tröpfchen der Lösungen auf ein Objektglas gebracht und mit einem Deckgläschen zu einer Schicht von 0,041 bis 0,030 mm Dicke ausgebreitet. Nachdem das Präparat in einem weiten Probierglas in einem Bade eine bestimmte Temperatur angenommen hatte, wurde das Präparat im Bade mit einem Benzophenonkriställchen geimpft.

Bis 20° Unterkühlung wachsen farblose Nadeln von Benzophenon in die gefärbte Schmelze und zwischen diesen Nadeln kristallisiert der Rest gleichmäßig intensiv gefärbt (Fig. 1).

Bei 150facher Vergrößerung wird die zwischen den farblosen Nadeln befindliche, scheinbar gleichmäßig gefärbte Masse in ein Netzwerk von farblosen und gefärbten Schichten aufgelöst (Fig. 2).

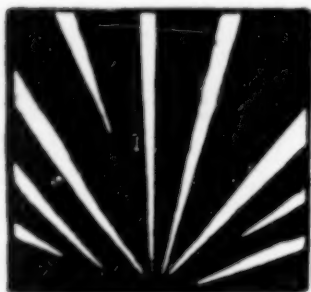


Fig. 1
(natürliche Größe).

Die Struktur der zwischen den farblosen Nadeln bei der Beobachtung mit unbewaffneten Augen homogen gefärbten Masse ändert sich von Unterkühlungen an, die größer als 10° sind, oft in folgender Weise: Die primäre Kristallnadel wird umgeben von intensiv gefärbten Schichten, in denen farblose schmale Streifen eingebettet sind (Fig. 3), und mit

wachsender Unterkühlung nimmt die Zahl und die Dicke der ungefärbten primär und in der scheinbar homogen gefärbten Grundmasse entstandenen Benzophenonnadeln ab. Es spaltet sich also die Schmelze bei der Kristallisation in ungefärbte Kristallnadeln und in eine gefärbte Grundmasse.

Bei größeren Unterkühlungen kristallisiert das Benzophenon gleichmäßig gefärbt (Fig. 4). In solchen Präparaten sind viele Luft-



Fig. 2
(150 fache Vergrößerung).



Fig. 3
(80 fache Vergrößerung).

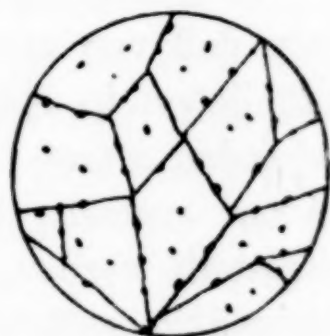


Fig. 4
(80 fache Vergrößerung).

bläschen, die sich besonders an den Grenzen der Kristallnadeln häufen, als dunkle Punkte bei 80facher Vergrößerung zu erkennen.

Beobachtet man die Kristallisation bei verschiedenen Unterkühlungen, so kann man diejenige Unterkühlung, bei der alle Kristallnadeln des Benzophenons vollständig auch bei 100facher Vergrößerung gleichmäßig gefärbt erscheinen, bis auf $\pm 2^{\circ}$ feststellen. Für die in der folgenden Tabelle angegebenen Farbstoffe, gelöst zu 0,5% in Benzophenon, wurde die Temperatur, bei der das Benzophenon vollständig gefärbt kristallisiert, zu $27^{\circ} \pm 2^{\circ}$ bestimmt

(Tabelle 1). Die Temperatur, bei der die gleichmäßige Färbung des Benzophenons durch verschiedene Farbstoffe eintritt, ist innerhalb der Fehler der Bestimmungen dieselbe, wahrscheinlich weil die Anzahl der Atome im Molekül der verschiedenen Farbstoffe nicht sehr verschieden ist. Das Methylviolett enthält 45 Atome im Molekül

Tabelle 1.
Benzophenon (Schmelzp. 48°).

	Temp. des Beginns des gleichmäßig gefärbt Kristallisierens
Methylviolett	$26 \pm 2^{\circ}$
Aurin	$29 \pm 2^{\circ}$
Alizarinblau	$27 \pm 2^{\circ}$
Eosin-Ammonium	$27 \pm 2^{\circ}$

und Aurin 24 Atome, während die anderen Farbstoffe dazwischenliegende Werte haben.

Für eine homogene Verteilung der Farbstoffe in den Benzophenonkristallen spricht ihr Dichroismus im polarisierten Licht. Die Kristallnadeln eines mit Methylviolett gefärbten Präparates ändern beim Drehen ihre Farbe von Hellblau nach Dunkelblau oder bei geringerer Dicke von Rötlichviolett nach Blau, die mit Alizarinblau gefärbten von Blau nach Violett, die mit Aurin gefärbten von Orange nach Gelb oder bei dickeren Schichten von Orange nach Braungelb, während bei den mit Eosinammonium gefärbten Kristallen kein Dichroismus festzustellen war. Es ist aber auch möglich, daß der Dichroismus durch parallel geordnete Reihen von sehr kleinen Farbstoffteilchen hervorgerufen wird.

Nicht nur Benzophenon, sondern auch andere organische Stoffe, welche Methylviolett im flüssigen Zustande lösen, kristallisieren gleichmäßig gefärbt, wenn die Kristallisation bei hinreichender Unterkühlung stattfindet. In der Tabelle 2 sind für einige Stoffe die Temperaturen t_h angegeben, bei welchen die 0,5%ige Lösung von Methylviolett in diesen flüssigen Stoffen gleichmäßig gefärbt kristallisiert.

Aus der Tabelle 2 ersieht man, daß die Unterkühlungen Δt_h , bei denen die gleichmäßige Färbung eintritt, für verschiedene Lösungsmittel des Farbstoffes sehr verschieden sind. Die Unterkühlung, bei der die gleichmäßige Färbung eintritt, hängt nicht nur von der Größe der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit ab, sondern noch von einem zweiten Faktor, der wahrscheinlich die Viscosität der

Tabelle 2.

	Schmelzp. in °	K.-G. in mm pro Min.		t_h in °	Δt_h in °
m-Dinitrobenzol	90	80°	1090	74	16 ± 3
m-Bromnitrobenzol . . .	53	33°	689 ± 11	28	25 ± 3
		28°	680 ± 10		
		20°	669 ± 10		
Benzamid	128	90°	480 ± 5	97	31 ± 3
Acetanilid	112	85°	142 ± 2	68	44 ± 2
		70°	146 ± 2		
Benzophenon	48	25°	55,5 ± 0,3	26	22 ± 2
		0°	55 ± 0,5		
		-20°	52,5 ± 0,5		
Benzoin	137	80°	21,4 ± 0,8	74	62 ± 3
		75°	21,8 ± 0,3		
Salol	42	20,9°	3,8	-6	48 ± 2
		15,5°	4,0		
Formanilid	46	31°	1,06 ± 0,00	-8	54 ± 2
		27°	1,09 ± 0,01		
		23°	1,03 ± 0,00		

betreffenden Lösung ist. Mit wachsender Unterkühlung nimmt die Viskosität stark zu und damit die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Farbstoffes ab.

Damit der hochmolekulare Farbstoff den kristallisierenden Stoff gleichmäßig färbt, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: 1. ein

gewisser Wert der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit und 2. ein hinreichend geringer Wert der Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Farbstoffes.

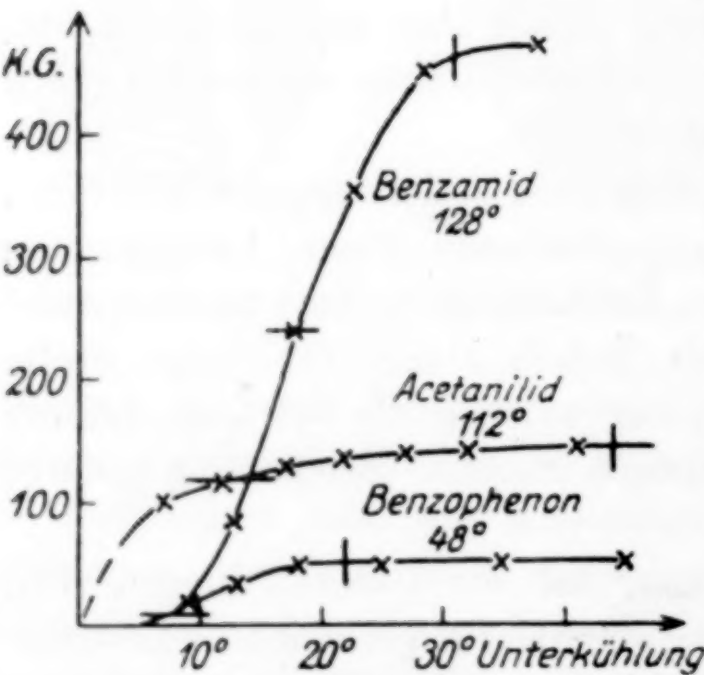


Fig. 5.

In folgenden Figuren ist die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G. in Millimeter pro Minute) in Abhängigkeit von der Unterkühlung wiedergegeben. Die Unterkühlungen, bei denen die gleichmäßige Färbung eintritt, sind durch vertikale Striche kenntlich gemacht, und die Unterkühlungen, bei denen eine Entmischung der

gleichmäßig gefärbten Kristalle eintritt, sind durch einen horizontalen

Strich angegeben. Außerdem ist unter der Bezeichnung des Stoffes der Schmelzpunkt angegeben. Es ist zu ersehen, daß der absolute Wert der K.-G. für die Aufnahme des Farbstoffes durch die Kristalle nicht allein maßgebend ist. Bei Benzamid tritt allerdings die gleichmäßige Färbung des kristallisierenden Benzamids bei derjenigen

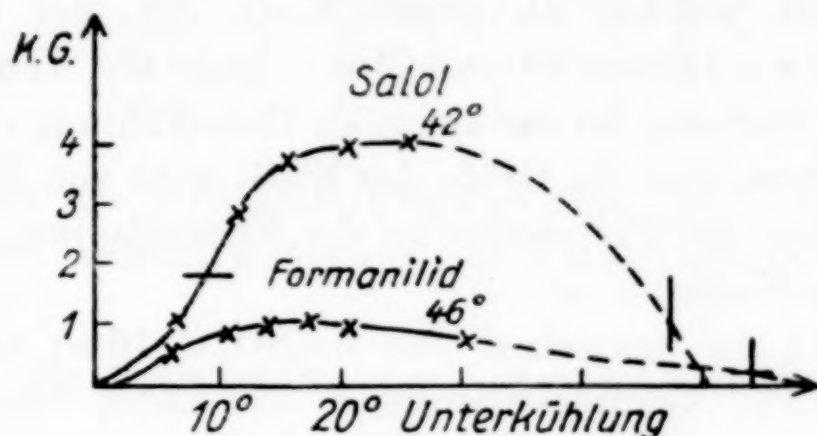


Fig. 6.

Unterkühlung ein, bei der die maximale lineare K.-G. gerade erreicht wird, und beim Benzophenon trifft das auch fast zu. Dagegen liegt beim Acetanilid diese Temperatur bei erheblich größerer Unterkühlung, und bei Stoffen, denen, wie Salol und Formanilid, eine

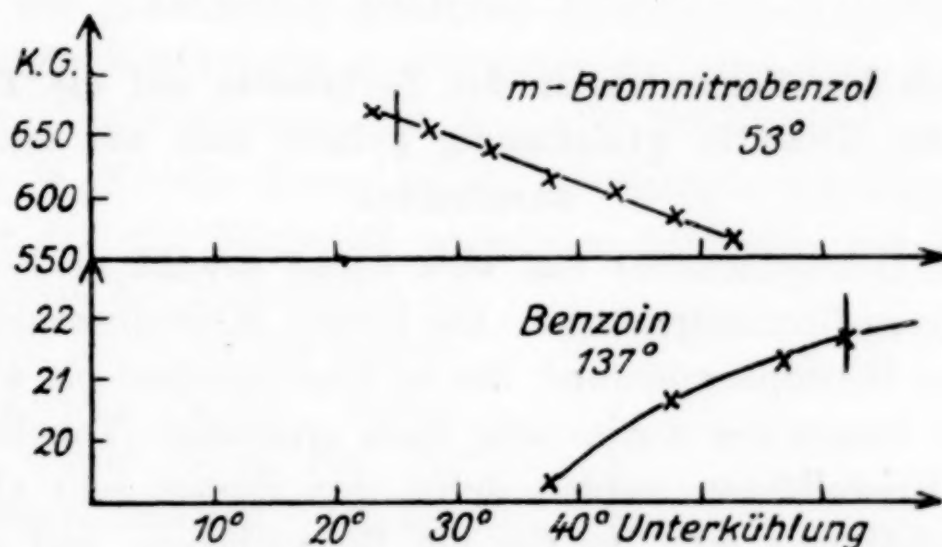


Fig. 7.

kleine K.-G. zukommt, liegt diese Temperatur bei noch größeren Unterkühlungen und nicht beim Maximum der K.-G., sondern bei großen Unterkühlungen und kleinen Werten der K.-G. Obgleich die lineare K.-G. von m-Bromnitrobenzol zwölfmal größer ist als die von Benzophenon, so färben sich die Kristalle doch bei fast derselben Unterkühlung. Beim Benzoin und m-Bromnitrobenzol ist die Abhängigkeit der K.-G. von der Unterkühlung eine abnorme, indem hier ein von der Unterkühlung unabhängiger Wert der K.-G. auch bei Unterkühlungen bis 60° nicht erreicht wird. Beim Benzoin ist

die Unterkühlung, bei der die gleichmäßige Färbung der in die Lösung schießenden Kristalle eintritt, besonders groß (62°). Beim m-Bromnitrobenzol, dessen K.-G. etwa 30mal größer ist als die des Benzoin, liegt die Unterkühlung, bei der die gleichmäßige Färbung eintritt, bei viel kleinerer Unterkühlung als beim Benzoin, und beim m-Dinitrobenzol, welches die größte K.-G. der hier untersuchten Stoffe hat (etwa 1200—1300 mm/Min.), liegt die Temperatur der gleichmäßigen Färbung bei der kleinsten Unterkühlung von etwa 16° . Man sieht hieraus, daß die Größe der K.-G. wohl von Bedeutung ist für die Aufnahme des Farbstoffes bei der Kristallisation, daß sie aber nicht allein bestimmend ist.

Färbt man die Schmelzen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ aq}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ aq}$ mit 0,5% Kaliumpermanganat und impft diese Schmelzen bei $30-0^{\circ}$, so schießen farblose Kristalle in die gefärbte Lösung. Impft man die Schmelze unter 0° , so bilden sich Kristalle, die verschieden stark rot gefärbt erscheinen, weil zwischen ihnen und dem Deckglas verschieden dicke Schichten der Lösung sich befinden. Erwärmt man ein solches Präparat, so bilden sich in ihm farblose Kristalle.

Der Einfluß der Konzentration des Farbstoffes auf die Temperatur, bei der die Kristalle gleichmäßig gefärbt sich aus der Schmelze ausscheiden.

Aurin (Dioxyfuchson) löst sich leicht sowohl in Benzophenon als auch in m-Bromnitrobenzol. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Benzophenons und des m-Bromnitrobenzols wird bei 18° durch den Zusatz des Aurins sehr stark erniedrigt (Tabelle 3 und 4), und die Kristallfäden werden durch den Zusatz sehr viel dünner. Die Unterkühlung Δt_h , bei der die Benzophenon- und Bromnitrobenzolkristalle gleichmäßig gefärbt kristallisieren, ist unabhängig von der Konzentration des Farbstoffes. Mit wachsendem Farbstoff-

Tabelle 3.

Benzophenon.

Proz. Aurin	Δt_h in $^{\circ}$	K.-G. in mm/Min. bei 18°	η bei 18°
0,5	21 ± 2	35 ± 3	17
9,2	21 ± 2	$7,5 \pm 0,5$	39
17,0	20 ± 3	$1,4 \pm 0,3$	172
30,1	—	0,06	—

Tabelle 4.
m-Bromnitrobenzol.

Proz. Aurin	Δt_h in °	K.-G. in mm/Min. bei 18°
0,5	22 ± 2	216 ± 30
10,9	23 ± 2	25 ± 3
20,0	23 ± 2	15,9 ± 3
30,0	23 ± 2	6 ± 1

gehalt nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr schnell ab, aber die innere Reibung η (bezogen auf Wasser) nimmt auch stark zu.

Die Entmischung der gefärbten Kristalle.

Die gleichmäßige Färbung der bei größerer Unterkühlung erhaltenen Kristalle bleibt bei Zimmertemperatur monatelang eine gleichmäßige. Dagegen tritt eine Entmischung beim Erwärmen der Kristalle auf eine Temperatur einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes des ungefärbten Stoffes ein, wobei sich um farblose Kristallite tiefgefärbte Säume bilden.

Jeder der gleichmäßig gefärbten Kristalle hat eine bestimmte Minimaltemperatur, bei der er sich entmischt, und diese Temperatur ist von dem Farbstoffgehalt des Kristalles unabhängig.

In Fig. 8 gibt die Kurve *ac* die Löslichkeit der Benzophenonkristalle in der mit Farbstoff versetzten Schmelze, die Kurve *bc* die Löslichkeit des Farbstoffes in Benzophenon an, *c* ist der betreffende eutektische Punkt. Dieses Diagramm würde gelten für die langsame Kristallisation, bei der sich Benzophenon und Farbstoff voneinander trennen.

Wenn die gleichmäßig gefärbten Kristalle wirklich instabile Mischkristalle wären, so müßte die Temperatur des Beginns der Entmischung mit abnehmendem Farbstoffgehalt wachsen. Die Kurve *af* gibt die Temperatur des Beginns des Schmelzens eines instabilen Mischkristalles an, die Kurve *ad* die des Endes des Schmelzens (Fig. 8). Während des Schmelzens würde die Schmelze reicher an Farbstoff sein als der Kristall, und mit abnehmendem

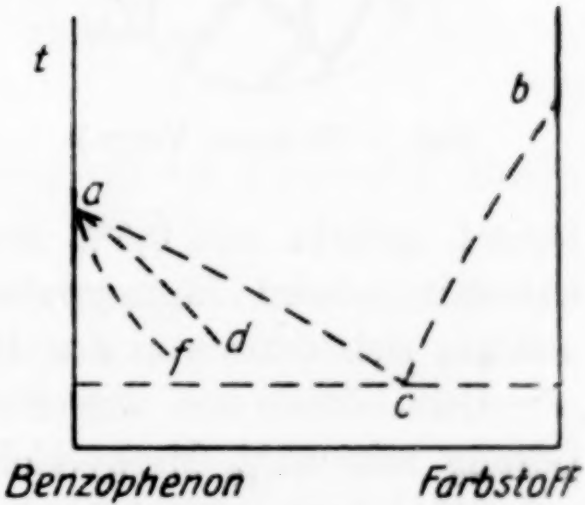


Fig. 8.

Farbstoffgehalt des Kristalles würde die Temperatur des Beginns des Schmelzens wachsen.

Nun wurde aber gefunden, daß die Temperatur der deutlich zu beobachtenden Entmischung unabhängig vom Farbstoffgehalt des Kristalles ist. Wenn sich zum Schluß der Kristallisation aus der Lösung des Farbstoffes in Benzophenon das Eutektikum *c* ausscheidet, so müssen die gefärbten Kristalle bei der Temperatur des Eutektikums *c* zu schmelzen beginnen. Dann würde das tiefgefärbte Eutektikum zwischen Teilen des ursprünglich gefärbten Kristalles sich sammeln, und die ungefärbten Kristallteile würden sich vergrößern. In der Tat sieht man beim Erwärmen des Präparates auf eine Temperatur, die oberhalb der eutektischen liegt, zuerst einzelne sehr kleine, schwächer gefärbte Teilchen entstehen, die sich vergrößern und farbloser werden, während neue, sehr kleine, schwächer gefärbte Teilchen sich bilden, welche ebenfalls wachsen und farblos werden, weil sie die ganze Schicht zwischen Deckglas und Objektträger ausfüllen.

Das Ende der Entmischung ist durch die Fig. 9 für Benzophenon, gefärbt mit 0,5% Methylviolett und durch die Fig. 10 für m-Dinitro-



Fig. 9 (80 fache Vergr.).

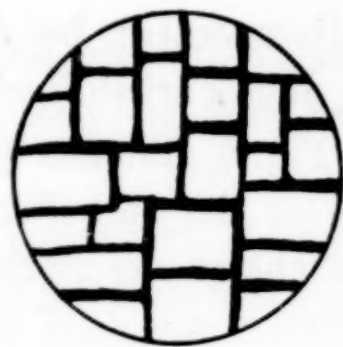


Fig. 10 (80 fache Vergr.).

benzol, gefärbt mit 0,5% Methylviolett dargestellt. Der Farbstoff hat mit seinem Lösungsmittel das flüssige Eutektikum gebildet, welches sich dann von den Kristallen gesondert hat.

Beim Erwärmen von Formanilid, welches bei -8° aus seiner Lösung mit 0,5% Methylviolett gleichmäßig gefärbt kristallisierte, auf 20° begann sofort eine Entmischung, die aber etwas anders verlief als die Entmischung bei den Stoffen mit größerer K.-G. Es bildeten sich in der gleichmäßig gefärbten Schicht einige hellere Entmischungszentren, von denen aus die Entmischung langsam weiter fortschritt. Nach zwei Tagen hatten sich die zuerst gebildeten Kristalle bedeutend verlängert und verdickt, so daß man deutlich ihre Farblosigkeit erkennen konnte. Nach zehn Tagen war die Ent-

mischung eine fast vollständige. Der größte Teil bestand aus farblosen Nadeln, zwischen denen unregelmäßig gefärbte Teilchen sich befanden.

Diese Erscheinungen entsprechen nicht der Entmischung eines instabilen Mischkristalles, sondern dem Schmelzen eines Eutektikums und dessen Trennung von dem primär kristallisierenden Stoff, wobei sich dieser zu größeren einheitlichen Kristallen umformt.

Zur Bestimmung der eutektischen Temperatur wurden je 1 g des betreffenden Stoffes mit 20% Methylviolett zusammengeschmolzen, und die Abkühlungskurven der Schmelzen aufgenommen. Der Zusatz von etwa 20% Methylviolett zu den in der Tabelle 5 angegebenen Stoffen ist hinreichend, um einen deutlichen Haltepunkt auf der Abkühlungskurve zu bewirken, der 6—18° unter dem Schmelzpunkt des reinen Stoffes lag, der als Lösungsmittel für Methylviolett diente. In der Tabelle 5 sind die betreffenden eutektischen Temperaturen

Tabelle 5.

	Schmelzp. in °	Proz.-Gehalt an Farbstoff	Eutektische Temp. in °
m-Dinitrobenzol	90	22 Methylv.	81,5
m-Bromnitrobenzol	53	22 „	47
Benzamid	128	22 „	110
Acetanilid	112	20,9 „	99
Benzophenon	48	21 „	40
Benzophenon	48	20 Aurin	37
Salol	42	23 Methylv.	33,2

und die Schmelzpunkte der als Lösungsmittel dienenden Stoffe angegeben.

Bei Temperaturen unterhalb der eutektischen bleiben die gleichmäßig gefärbten Kristallschichten unverändert gleichmäßig gefärbt. Bei Temperaturen oberhalb der eutektischen entmischen sie sich, indem mit der Zeit die Entmischungsbilder Fig. 9 und 10 bei kleineren Mengen Farbstoff entstehen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 6 zusammengestellt für Kristalle, die mit 0,5% Methylviolett durch hinreichend schnelle Kristallisation gleichmäßig gefärbt sind. Außerdem konnte nachgewiesen werden, daß die Entmischungstemperatur und Entmischungsgeschwindigkeit von der Farbstoffkonzentration des gefärbten Kristalles unabhängig waren, wie aus Tabelle 7 zu ersehen ist.

Tabelle 6.

	Schmelzp.	Eutekt. Temp. in °	Schmelzp. — eutekt. Temp. in °	Unterkühlungstemperaturen und Entmischungszeiten in Tagen					
				Unt. in °	Tage	Unt. in °	Tage	Unt. in °	Tage
m-Dinitrobenzol .	90	81,5	8,5	7	0,16	15	8 keine	20	8 keine
m-Bromnitrobenzol	53	47	6	4	0,33	10	3 keine	20	3 keine
Acetanilid	112	99	13	5	1	10	4	20	7 keine
Benzophenon . . .	48	40	8	5	0,25	10	7 keine	28	5 keine
Salol	42	33,2	8,8	5	0,083	10	2 keine	20	18 keine

Tabelle 7.

	Schmelzp. in °	Proz. Farbstoff	Eutekt. Temp. in °	Schmelzp. — eutekt. Temp. in °	Unterkühlungstemp. und Entmischungszeiten			
					Unt. in °	Tage	Unt. in °	Tage
Benzophenon . . .	48	0,5 Aurin	37	11	8	0,25	13	4 keine
		17 Aurin			8	0,25	13	4 keine
Benzophenon . . .	48	0,5 Methylv.	40	8	5	0,25	10	7 keine
		21 Methylv.			5	0,33	10	3 keine
m-Bromnitrobenzol	53	0,5 Methylv.	47	6	4	0,33	10	3 keine
		22 Methylv.			4	0,25	10	3 keine

Es ist bekannt¹⁾, daß mit wachsender Unterkühlung, also mit zunehmender Viskosität der Schmelze, die Kristallnadeln eines Eutektikums dünner werden, und es ist sehr wohl möglich, daß ihre Dicke in gewissen Fällen unter die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit sinkt. In einem solchen Fall würde das Eutektikum homogen gefärbt erscheinen.

Mit zunehmender Unterkühlung nahm bei derselben Konzentration des Farbstoffes der gefärbte Anteil der kristallisierenden Schmelze zu, um schließlich bei einer bestimmten Temperatur die

¹⁾ G. TAMMANN und A. A. BOTSCHWAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **157** (1926), 36—38.

ganze Masse zu bilden und zwar in gleichmäßiger Färbung. Es ist also möglich, daß in den gleichmäßig gefärbten Kristallen sehr kleine Farbstoffpartikel eingelagert sind, daß bei schneller Kristallisation und hinreichender Viskosität der Schmelze die Bildung eines Eutektikums, das von den primär ausgeschiedenen Kristallen unterschieden werden kann, nicht stattfindet, während bei langsamer Kristallisation die farblosen, primär gebildeten Kristalle von der gefärbten Grundmasse sich deutlich unterscheiden.

Die Kristallisation aus Lösungen geringer Viskosität.

Wachsende Viskosität der Schmelze behindert die Trennung des Eutektikums von den primär ausgeschiedenen Kristallen. Vermindert man die Viskosität der Schmelze durch Zusatz einer Flüssigkeit geringer Viskosität, so ist zu erwarten, daß sich aus der gefärbten gesättigten Lösung bei der Kristallisation nicht gefärbte, sondern farblose Kristalle ausscheiden, falls die große Viskosität bei der Kristallisation aus stärker unterkühlten Schmelzen die gleichmäßige Färbung der aus ihr sich bildenden Kristalle bedingt. Aus übersättigten alkoholischen Lösungen, gefärbt mit 0,5% Methylviolett, scheiden sich bei 20° Benzophenon, Acetanilid, Benzoin, m-Dinitrobenzol, Benzamid, Phthalsäure, Bernsteinsäure und Maleinsäure in vollkommen farblosen Kristallen aus. Es kristallisieren also die Stoffe, welche aus der Schmelze bei hinreichender Unterkühlung gleichmäßig gefärbt sich ausscheiden, bei noch tieferen Temperaturen als die gleichmäßige Färbung eintritt, aus ihren wenig viskosen alkoholischen Lösungen, ohne den Farbstoff aufzunehmen.

Die Einwirkung gesättigter Lösungen der ungefärbten Kristalle auf die gefärbten Kristalle.

Eine weitere Prüfung der Verteilungsart des Farbstoffes in den gleichmäßig gefärbten Kristallen beruht auf folgendem: In Mischkristallen, gleichgültig, in welcher Verteilung der gelöste Stoff im Mischkristall sich befindet, ist durch den Überschuß der Moleküle des Lösungsmittels der gelöste Stoff geschützt. Die aus einer Schmelze mit 0,5% Methylviolett gebildeten, gleichmäßig gefärbten Kristalle enthalten etwa 0,002—0,003 Mol Methylviolett auf 1 Mol des Lösungsmittels. Der Farbstoff müßte also, gleichgültig, ob er in regelloser oder in normaler Verteilung im Mischkristall enthalten ist, durch den großen Überschuß des Lösungsmittels (des 500- bis 900fachen) geschützt sein. Eine gesättigte alkoholische Lösung

des betreffenden Stoffes dürfte den Farbstoff nicht extrahieren. Wenn aber der Farbstoff nicht molekular, sondern in Form von mikroskopisch nicht mehr sichtbaren feinen Teilchen in den Kristallen verteilt ist, so ist zu erwarten, daß die gesättigte alkoholische Lösung des Grundstoffes den Farbstoff auf den gleichmäßig gefärbten Kristallen herauslösen wird.

Überschichtet man mit 0,5% Methylviolett gleichmäßig gefärbtes Benzophenon mit einer gesättigten Lösung von Benzophenon in Alkohol im verschlossenen Gefäß bei einer Temperatur ($20,9^{\circ}$), die sich um nicht mehr als $0,01^{\circ}$ ändert, so färbt sich die Lösung um die Kristalle schon nach 10 Minuten deutlich violett. Untersucht man nach zwei Stunden die Kristalltrümmer im Mikroskop, so sieht man, daß die Ränder der Trümmer farblos geworden sind, und daß sie nur noch in ihrer Mitte gefärbt sind. Die Lösung des Farbstoffes vollzieht sich sehr gleichmäßig, was ja auch bei einer gleichmäßigen Verteilung feiner Teilchen in Benzophenon zu erwarten ist.

Nach längerer Zeit werden die ursprünglich gleichmäßig gefärbten Kristalle durch ihre ungefärbten, gesättigten alkoholischen Lösungen vollständig entfärbt. Die Extraktion des Farbstoffes aus den mit 0,5% Methylviolett gefärbten Benzophenon-, m-Dinitrobenzol-, Acetanilid- und Salolkristallen vollzieht sich bis zur Extraktion von 10% des ursprünglichen Farbstoffes proportional der Zeit. Die extrahierten Mengen konnten kolorimetrisch leicht bestimmt werden.

Die gefärbten Kristalle sind also nicht Mischkristalle, sondern sind gefärbt durch sehr fein verteilte Farbstoffpartikel, nicht durch ein Eutektikum, welches sich von den primär ausgeschiedenen Kristallen abhebt, sondern die Teilchen sind in dem Kristall so verteilt, daß man zwischen Eutektikum und primären Kristallen nicht mehr unterscheiden kann. Beim Überschreiten der eutektischen Temperatur tritt das Schmelzen ein, indem Teile des Kristalles um ein Farbstoffkörnchen mit diesem sich verflüssigen und so die eutektische Schmelze bilden. Die Flüssigkeitsfäden vereinigen sich dann zu Schichten, welche zum Schluß die farblosen Kristalle des Lösungsmittels umgeben (Fig. 9 und 10).

Bei Untersuchung der gleichmäßig gefärbten sehr dünnen Kristallschichten (0,020 mm) konnten von 500facher Vergrößerung an (Ölimmersion) in der Tat zahlreiche Farbstoffkörnchen, häufig geordnet in parallelen Reihen, in den gleichmäßig gefärbten Kristallen erkannt werden. Doch konnte auch bei 1440facher Vergrößerung

die gleichmäßig gefärbte Grundmasse, welche die sichtbaren Farbstoffkörnchen umgab, nicht aufgelöst werden. Bei 100facher Vergrößerung konnten in keiner der gleichmäßig gefärbten Kristallarten auch nur Andeutungen jener Körnchen, die bei 500facher Vergrößerung sichtbar sind, erkannt werden. In Fig. 11 ist die Farbstoffverteilung bei 600facher Vergrößerung in einem gleichmäßig gefärbten Benzophenonkristall wiedergegeben. In der blauen Grundmasse sieht man neben den großen Luftblasen, welche oft durch dunkelblaue Adern verbunden sind, kleine dunkle Pünktchen, welche häufig in Reihen, manchmal auch regellos, angeordnet sind. Diese

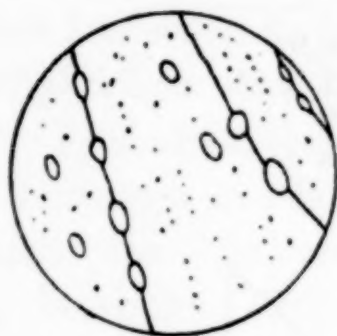


Fig. 11.

Benzophenon (600 fache Vergr.).

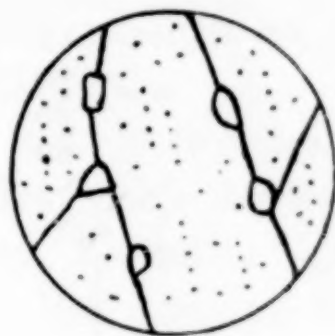


Fig. 12.

Acetanilid (600 fache Vergr.).

dunklen Punkte sind nicht heller gefärbt als kleine Teilchen von Methylviolett bei derselben Vergrößerung. Sie sind also feine Farbstoffteilchen. Auch in den mit 20% Methylviolett gefärbten Benzophenonkristallen erkennt man Farbstoffteilchen, die sich aber aus der sehr dunklen Grundmasse nicht so deutlich hervorheben, wie die Teilchen in schwächer gefärbten Kristallen.

Auch bei den gleichmäßig gefärbten Kristallen von Acetanilid-Benzamid, m-Dinitrobenzol und m-Bromnitrobenzol, kann man die Farbstoffkörner erkennen (Fig. 12). Die gefärbte Grundmasse hingegen kann man mikroskopisch nicht auflösen. In ihr wird aller Wahrscheinlichkeit der Farbstoff in submikroskopischen Körnern, nicht in Molekülen, verteilt sein.

**Über gefärbte Kristalle, die sich aus gefärbten,
wenig viskosen (alkoholischen) Lösungen ausscheiden.**

O. LEHMANN¹⁾ hat angegeben, daß viele Stoffe bei der Kristallisation aus ihren gefärbten alkoholischen Lösungen als gefärbte Kristalle sich ausscheiden.

¹⁾ O. LEHMANN, *Wied. Ann.* 51 (1894), 47.

Läßt man aus einer Lösung von 50% Alkohol und 50% Wasser, die verschiedene Mengen von Methylviolett enthält, Mekonsäure bei 18° auskristallisieren, so scheiden sich gefärbte Kristalle von Mekonsäure aus. Der Farbstoffgehalt dieser Kristalle konnte durch Auflösen in Alkohol kolorimetrisch bestimmt werden. Das Teilungsverhältnis von Methylviolett zwischen Kristall und Lösung ist nahezu = 1, wie aus Fig. 13 und Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 8.

Proz. Methylv. in d. Lösung	Proz. Methylv. in d. Kristallen
1	0,92
10	11
40	32
60	68

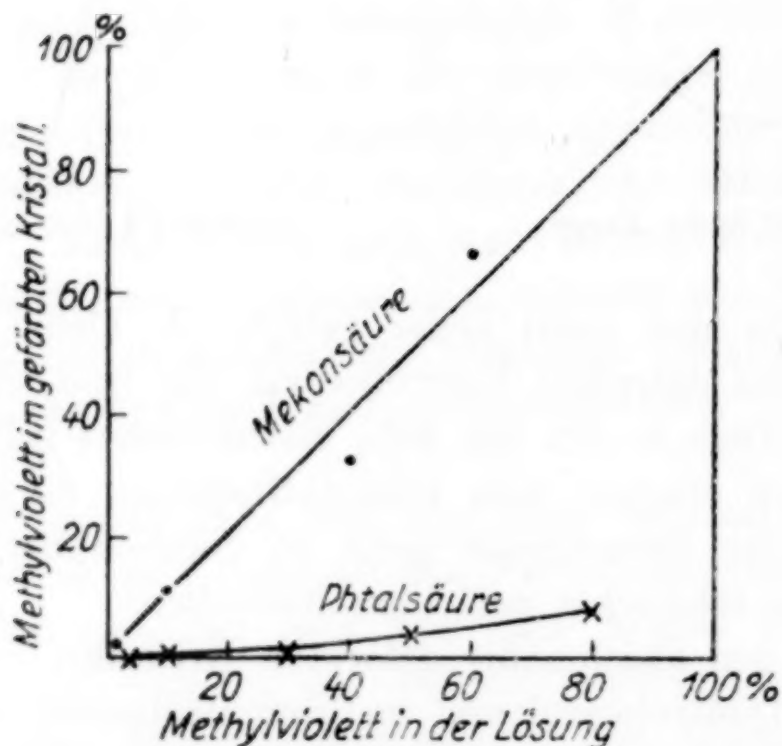


Fig. 13.

Die mit 1% Methylviolett gefärbten Mekonsäurekristalle geben bei 15,80° ihren Farbstoff einer gesättigten Mekonsäurelösung in 50%igem Alkohol im Laufe von vier Tagen nicht ab, und die farblosen Mekonsäurekristalle nehmen aus einer gesättigten Mekonsäurelösung, die 1% Methylviolett enthielt, den Farbstoff im Verlauf von zehn Tagen nicht auf.

Die gefärbten Mekonsäurekristalle verhalten sich also anders als die aus den gefärbten Schmelzen bei größeren Unterkühlungen sich bildenden scheinbar homogen gefärbten Kristalle. Die gefärbten Mekonsäurekristalle enthalten den Farbstoff wahrscheinlich in mole-

kularer Verteilung. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffes in den Mekonsäurekristallen ist bei 16° nicht merklich.

Die Mekonsäurekristalle sind stark dichroitisch, ähnlich wie die aus der Schmelze bei größeren Unterkühlungen entstandenen, scheinbar homogen gefärbten Kristalle anderer Stoffe, die aber, wie gezeigt wurde, den Farbstoff nicht in molekularer Verteilung enthalten. Aus diesem Vergleich ersieht man, daß der Dichroismus nicht als Kennzeichen der molekularen Verteilung angesprochen werden darf.

Während Mekonsäure sich aus einer Lösung mit 1% Methylviolett stark gefärbt ausscheidet, scheiden Phthalsäure, Bernsteinsäure und Maleinsäure sich aus alkoholischen, mit 1% Methylviolett gefärbten Lösungen farblos aus. Erst bei höherem Gehalt der Lösung an Methylviolett scheiden sich gefärbte Kristalle aus.

Für Phthalsäurekristalle, die sich aus mit Methylviolett versetzten Lösungen in Alkohol bei 18° ausscheiden, wurde der Teilungskoeffizient des Methylvioletts zwischen den Kristallen und der Lösung bestimmt (Fig. 13 und Tabelle 9). Bei kleinem Methylviolettgehalt in der Lösung ist der Farbstoffgehalt im Kristall verschwindend klein.

Tabelle 9.

Proz. Methylv. in d. Lösung	Proz. Methylv. in d. Kristallen
1	0
10	0,03
30	0,5
50	4
80	9

Einer an Phthalsäure gesättigten, alkoholischen Lösung geben die 4% Methylviolett enthaltenen Kristalle bei 15,80° nur im Laufe der ersten Stunden merkliche Mengen des Farbstoffes ab, während farblose Kristalle aus einer gefärbten Lösung auch im Laufe von mehreren Tagen keine merklichen Farbstoffmengen aufnehmen. Es scheint also, daß das Methylviolett in den stark dichroitisch gefärbten Phthalsäurekristallen sich nicht in molekularer Verteilung befindet.

O. LEHMANN hat angegeben, daß man die Bildung gefärbter Kristalle aus ihren gefärbten Lösungen am deutlichsten bei der Kristallisation der Mekonsäure beobachtet. Es wäre möglich, daß die vielen Stoffe, von denen O. LEHMANN eine Färbung bei der Ausscheidung aus einer gefärbten Lösung angegeben hat, sich ebenso wie die Phthalsäure verhalten, indem sie nur relativ geringe Mengen

des Farbstoffes und diese auch nicht in molekularer Verteilung bei der Kristallisation aus ihren Lösungen aufnehmen. Die Mekonsäure, welche Methylviolett jedenfalls in molekularer Verteilung enthält, würde dementsprechend eine besondere Stellung unter den von O. LEHMANN angegebenen Kristallen einnehmen.

Über die Abhängigkeit des Konzentrationsunterschiedes zwischen Schmelze und Mischkristallen von der Kristallisationsgeschwindigkeit.

Azobenzol und Dibenzyl bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Das Zustandsdiagramm ist nach A. BOGOJAWLENSKY und N. SACHAROW¹⁾ in Fig. 14 wiedergegeben, aus dem die Konzen-

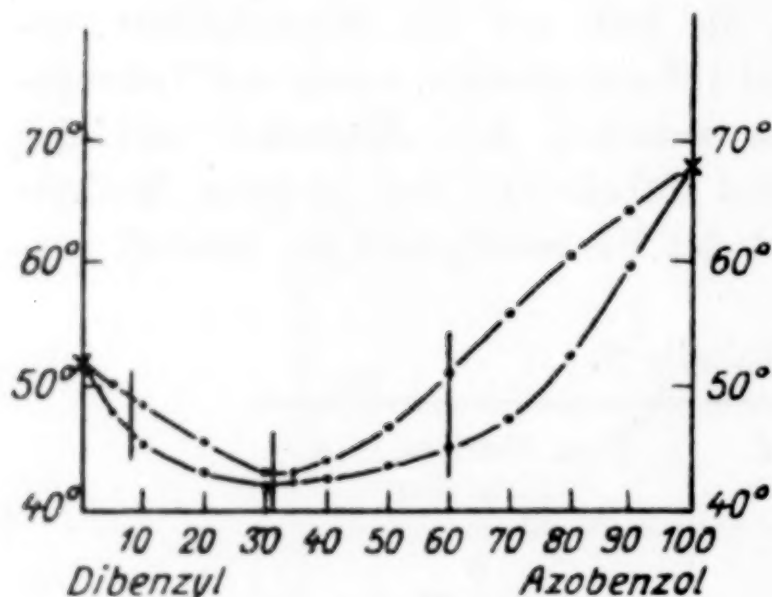


Fig. 14.

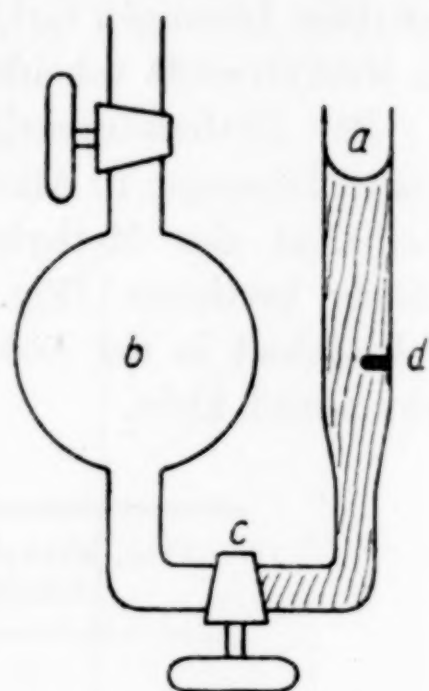


Fig. 15.

trationen der Schmelze und des Mischkristalles, die miteinander im Gleichgewicht sind, zu entnehmen sind.

Es war zu erwarten, daß mit wachsender Kristallisationsgeschwindigkeit oder wachsender Unterkühlung der Konzentrationsunterschied zwischen Schmelze und Mischkristall abnehmen würde. Das Azobenzol ist rot gefärbt, das Dibenzyl farblos. Es ist also möglich, die Lösungen der Kristalle und der Schmelze mit Lösungen von bekanntem Azobenzolgehalt zu vergleichen.

Eine schnelle und vollständige Trennung der Schmelze und der sich aus ihr ausscheidenden Mischkristalle ist nicht möglich, da auch bei plötzlichem Absaugen der Schmelze von den Mischkristallfäden während der Kristallisation ein erheblicher Teil der Schmelze an den ausgeschiedenen Kristallen haften bleibt. Daher wird die

¹⁾ Z. phys. Chem. 81 (1913), 176.

Differenz in der Konzentration der Schmelze und der Mischkristalle immer zu klein gefunden.

Zur Trennung der Schmelze von den Kristallen während ihrer Kristallisation wurde der Apparat Fig. 15 benutzt. Im Rohr *a* befand sich die Schmelze. Aus der Kugel *b* war die Luft bis auf 20 mm Druck entfernt. Nachdem die Enden der Kristallfäden die Marke *d* erreicht hatten, wurde der Hahn *c* geöffnet, wobei die Schmelze ruckweise in die Kugel *b* gepreßt wurde.

Nach dem Zustandsdiagramm darf im Minimum der Schmelzkurve bei 31% Azobenzol ein Unterschied in der Zusammensetzung der Schmelze und des Kristalles nicht bestehen. In der Tat ergaben die Bestimmungen, daß innerhalb der Fehlergrenzen ein solcher Unterschied nicht nachzuweisen ist (Tabelle 10).

Tabelle 10.

<i>t</i> in Grad	Proz. Azobenzol im Kristall	Proz. Azobenzol in d. Schmelze	Δ in Proz.	ungefähre K.-G. mm/Min.
43	31	31,3	0,3	3
38	30,9	31,3	0,4	40

Tabelle 11.

<i>t</i> in Grad	Proz. Azobenzol im Kristall	Proz. Azobenzol in d. Schmelze	Δ in Proz.	K.-G. mm/Min.
51	78	60	18	0
50	71,7	60	11,7	3
47	65,3	61,1	4,2	12
42	66,7	60,5	6,2	30
35	62,7	60,7	2,0	60
25	63,3	60	3,3	200
20	60	60	0	300
15	61,0	60,8	0,2	300

Für die Schmelze mit 60% Azobenzol ist der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen der Schmelze und den Mischkristallen, die miteinander im Gleichgewicht sind, besonders groß, nämlich 18%, und daher zu erwarten, daß der Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit auf die Differenz Δ der Zusammensetzung von Schmelze und Mischkristallen nachweisbar sein wird.

Aus der Tabelle 11 ersieht man, daß mit wachsender linearer K.-G. oder wachsender Unterkühlung die Differenz Δ stark abnimmt und bei etwa 30° Unterkühlung bei der maximalen K.-G. von 300 mm/Min. verschwindend klein wird.

Während aus der Schmelze mit 60% Azobenzol sich ein an Azobenzol reicherer (78%) Mischkristall ausscheidet, bildet sich aus der Schmelze mit 8% Azobenzol ein an Azobenzol ärmerer Mischkristall.

Auch in diesem Fall nimmt mit wachsender K.-G. die Differenz in der Zusammensetzung in der Schmelze und des Mischkristalles, wie aus Tabelle 12 zu ersehen ist, deutlich ab.

Tabelle 12.

t in Grad	Proz. Azobenzol im Kristall	Proz. Azobenzol in d. Schmelze	Δ in Proz.	K.-G. mm/Min.
49	4	8	— 4	0
48	6,4	8,3	— 1,9	3
43	8,3	8,4	— 0,1	40
35	8,3	8,0	— 0,3	200

Wenn die Kristallisation aus der Schmelze langsam vor sich geht, so kann durch Diffusion ein Konzentrationsunterschied zwischen Kristall und Schmelze an der Kristallisationsgrenze sich herstellen. Je größer die K.-G. wird, desto mehr wird die Trennung der beiden Komponenten an der Kristallisationsgrenze behindert.

Die aus Schmelzen bei hinreichender Unterkühlung sich ausscheidenden gleichmäßig gefärbt erscheinenden Kristalle sind, wie wir sahen, nicht als Mischkristalle aufzufassen, sondern der Farbstoff ist, wie die Untersuchung sehr dünner Schichten bei 500facher Vergrößerung ergab, in feinen Körnchen in einer auch bei 500facher Vergrößerung homogen gefärbten Grundmasse enthalten. Folgende Erfahrungen weisen darauf hin, daß auch diese homogen gefärbte Grundmasse nicht als molekulare Mischung aufzufassen ist:

1. Oberhalb der eutektischen Temperatur tritt eine Entmischung unter Bildung der eutektischen Lösung ein;

2. der Farbstoff ist in den gleichmäßig gefärbt erscheinenden Kristallen nicht gegen den Angriff ungefärbter gesättigter Lösungen geschützt, und

3. scheiden sich aus wenig viskosen (alkoholischen), gefärbten Lösungen farblose Kristalle aus.

Hieraus folgt, daß die gleichmäßig gefärbten, aus hinreichend unterkühlten Schmelzen entstehenden Kristalle den Farbstoff als Molekülkonglomerate, nicht als Moleküle enthalten. Der Vorgang der Bildung dieser Kristalle ist entsprechend den Kristallisations-

bedingungen bei großer Kristallisationsgeschwindigkeit und hoher Viscosität der Schmelze ein abnormer. Zwischen den primär ausgeschiedenen Kristallen und dem Eutektikum ist nicht zu unterscheiden. Der färbende Stoff umgibt nicht im Eutektikum die primär gebildeten Kristalle, sondern der Farbstoff ist in kleinen und kleinsten Teilchen in den Kristallen verteilt, wodurch eine gleichmäßig erscheinende Färbung bewirkt wird, und der Dichroismus ist wohl auf eine regelmäßige Anordnung der Farbstoffteilchen zurückzuführen.

Von den gefärbten Kristallen O. LEHMANN's, welche sich aus alkoholischen Lösungen ausscheiden, enthält die Mekonsäure Methylviolett und wahrscheinlich auch die anderen Farbstoffe in molekularer Verteilung, während für die anderen gefärbten Kristalle, wie die der Phthalsäure (nachweislich Methylviolett), dies wahrscheinlich bei geringen Farbstoffgehalten der Lösung nicht zutrifft.

Mit wachsender Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt die Differenz in der Zusammensetzung der Schmelze und des aus ihr sich bildenden Mischkristalles ab, und bei großen Werten der Kristallisationsgeschwindigkeit verschwindet sie.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1928.

Zur Konstitution des Silbersubfluorides. II.

Von E. BRODY und TH. MILLNER.

Herr A. HETTICH behauptet in einer Notiz¹⁾, daß unsere Deutung der Konstitution des Silbersubfluorides²⁾ mit der WÖHLER'schen Auffassung über die Konstitution der Subverbindungen identisch und deshalb eine thermochemische Untersuchung zwischen den zwei Konstitutionen a priori unmöglich wäre, da es sich „beidemal um die Durchdringung von Silberatomen, Silberionen und Fluorionen“ handelte.

Diese Meinung beruht offenbar auf einem Mißverständnis. — Nach der WÖHLER'schen Auffassung³⁾ ist das Silbersubfluorid aus Silberionen, Fluorionen und neutralen Silberatomen (mit Koordinations- oder Kontravalenzbindung) aufgebaut, dagegen sind nach unserer Auffassung Silberatome keine konstitutiven Bestandteile des Silbersubfluorides, da diese Verbindung als ausschließlich von Silberionen und Fluorionen aufgebaut betrachtet wird. — Diese Auffassung gründeten wir in erster Linie auf die von WÖHLER⁴⁾ und HETTICH⁵⁾ beschriebenen Eigenschaften (metallisches Aussehen, bedeutende elektrische Leitfähigkeit usw.), welche mit der Silbereinlagerungsstruktur schwer vereinbar sind, und wir stützten diese Auffassung mit der thermochemischen Berechnung.

Eine thermochemische Behandlung der Frage ist sehr wohl möglich, da Gebilde, einerseits aus Silberionen und Fluorionen, andererseits aus Silberionen, Silberatomen und Fluorionen bestehend thermochemisch wesentlich verschieden sind.

Gegen die thermochemische Berechnung der von uns abge-

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **170** (1928), 107.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1928), 389.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* **78** (1912), 239.

⁴⁾ WÖHLER, l. c.

⁵⁾ HETTICH, l. c.

leiteten Bildungswärmen der zwei Konstitutionen können wir sämtliche Einwände von HETTICH dahin zusammenfassen, daß wir die Energiebeträge der eigentlichen Einlagerungsvorgänge vernachlässigt hätten. — Unter Energiebetrag des Einlagerungsvorganges kann Herr HETTICH nur die Deformationsarbeiten verstehen, da wir die übrigen Energiebeträge der Einlagerung in Rechnung gezogen haben.

Wir möchten hier bemerken, daß so bei der Einlagerung der Fluorionen in das Silbergitter, wie bei der Einlagerung der neutralen Silberatome in das Silberfluoridgitter, eine Deformationsarbeit geleistet werden muß. — Diese Deformationsarbeiten haben wir in unserer Abfassung roh abgeschätzt. — Wie einerseits aus den Molrefraktionen des Silberions und Fluorions:

F^-	2,5 ¹⁾
Ag^+	4,8 ¹⁾

und andererseits aus der Atomrefraktion des Silberatomes

Ag	19,4 ²⁾
----------------	--------------------

ersichtlich ist, wird die Deformationsarbeit der Fluorionen im Silbergitter sehr wahrscheinlich kleiner sein als die Deformationsarbeit der neutralen Silberatome im Silberfluoridgitter, demzufolge können die Bildungswärmen (in der Abfassung mit Q_1 und Q_2 bezeichnet), welche die Stabilität der zwei Gebilde charakterisieren, durch die Berücksichtigung der Deformationsarbeiten einander nicht angenähert werden.

Herr HETTICH meint, daß man „die WÖHLER'sche Auffassung auch so modifizieren kann, daß man von einer Einlagerung von Salz in Metall, also z. B. von AgF in Silbermetall spricht. Und in der Tat scheint auch diese Auffassungsart in entsprechend ausgeprägten Fällen der Wirklichkeit zu entsprechen“. — Durch diese „Modifizierung“ geht aber die WÖHLER'sche Auffassung (Struktur mit neutralen Silberatomen) in die unsere (Struktur nur aus Silberionen und Fluorionen bestehend) über, da bekanntlich metallisches Silber nicht aus neutralen Silberatomen, sondern aus in einer Elektronenatmosphäre befindlichen Silberionen aufgebaut ist.

¹⁾ K. FAJANS u. G. JOOS, *Z. Phys.* **23** (1924), 1.

²⁾ K. F. HERZFELD, *Phys. Rev.* **29** (1927), 701.

Anmerkung bei der Korrektur. Herr R. LORENZ entwickelte in seinem Buche (R. LORENZ und W. EITEL: *Pyrosole* 1926), eine Auffassung, nach welcher die Subhaloide eine kolloide Pyro-nephelitstruktur haben. Diese Annahme dürfte bei vielen Subhaloiden zutreffend sein, im Falle des Silbersubfluorides handelt es sich aber um eine kristallinische Verbindung, deren Kristallform weder mit der des Silberfluorides, noch mit der des Silbers gleich ist.

Ujpest, Forschungslaboratorium Tungsram der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.G. Ujpest bei Budapest, den 14. März 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1928.

Studien über die Überspannung.

IV. Die Messung der Minimumüberspannung aus der Stromspannungskurve.

VON TADASHI ONODA.¹⁾

Mit 7 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Seit der Veröffentlichung der Versuche von A. COEHN und DANNENBERG ist das Verfahren zur Bestimmung der Überspannung aus der Stromspannungskurve von den meisten Forschern nur wenig beachtet worden, weil der Knick sehr unscharf und das Versuchungsverfahren verhältnismäßig verwickelter ist als bei der Anwendung der Gasblasenmethode. Überlegungen dieser Art haben auch den Verfasser dazu geführt, bei seinen Untersuchungen, die in den Mitteilungen I—III²⁾ beschrieben sind, die Blasenmethode vorzuziehen. Da aber die Benutzung der Strompotentialkurve eines der Verfahren zur Messung der Überspannung ist, so schien eine Prüfung desselben im Vergleich mit der Blasenmethode sehr notwendig zu sein.

In der ersten Arbeit war angegeben worden, daß die Wasserstoffüberspannung sich mit der Geschichte der Elektrodenoberfläche als veränderlich erweist, daß sie aber nach anodischer Polarisierung stets für alle Metalle einen bestimmten Wert annimmt. Es sollte nun festgestellt werden, ob diese Erscheinung sich auch bei dem Verfahren der Stromspannungskurve zeigt, und auch in welchem Grade Übereinstimmung mit der Blasenmethode erreicht werden kann.

II. Versuchsapparat und Meßverfahren.

Zur Messung des elektrischen Stromes zwischen den Widerständen R_2 und E_2 der zu untersuchenden Elektrode wurde bei der Messung der Wasserstoffüberspannungen von Gold, Platin, Kupfer und Nickel (Fig. 1, 1. Mitteilung) und zwischen R_2 und K

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPFEL-Berlin.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 162 (1927), 57; 165 (1927), 79 u. 93.

bei der Quecksilberelektrode (Fig. 1, III. Mitteilung) ein Galvanometer eingeschaltet. Im übrigen war der Apparat derselbe, wie in den früheren Mitteilungen beschrieben ist.

Meßverfahren. Zuerst wurden G_1 , G_2 und G_3 gereinigt und zu etwa $\frac{1}{3}$ mit 2-n-Schwefelsäure gefüllt, die man mit Wasserstoff sättigte. Dann regelte man die Widerstände R_1 und R_2 derart, daß sich an der Elektrode E_2 für einen Augenblick Gasblasen abschieden, worauf man alle der Elektrode anhaftenden Blasen durch einen großen Widerstand entfernte. Wenn das Galvanometer zur Messung des elektrischen Stromes einen bestimmten Wert anzeigte, wurde es abgelesen und gleichzeitig bestimmte man die Spannung mit dem Potentiometer. Hierauf verminderte man den Widerstand etwas, um den Strom entsprechend zu erhöhen, las den Strom ab und bestimmte gleichzeitig die Spannung. In dieser Weise wird der Strom allmählich gesteigert, wobei man jeweilig die Spannung mißt und die Werte von Strom und Spannung aufzeichnet. Die beiden Reihen von Zahlenwerten werden auf den beiden Achsen von Millimeterpapier aufgetragen, so daß man eine Kurve zeichnen kann. Man sucht deren Knick auf, der als Wert der Überspannung gilt.

Die benutzten Elektroden wurden hergestellt durch Überziehen von Platinelektroden mit Gold, Kupfer und Nickel in derselben Weise, wie in den früheren Mitteilungen beschrieben ist.

Die Quecksilberelektrode hatte die in Fig. 2 der dritten Mitteilung dargestellte Form. Der ganze Apparat befand sich in einem Thermostaten und die Versuche wurden ausgeführt bei 30° C.

Demnach sind die Versuchswerte der vorliegenden Mitteilung die Werte für 30° C.

III. Wasserstoffüberspannung einer Goldelektrode.

Von einer frisch mit Gold überzogenen Elektrode wurde der Strom und die Spannung bestimmt, wobei sich die folgenden Werte ergaben (Tab. 1).

Die Zahlen von Tabelle 1 sind in Fig. 1 dargestellt. Die Kurve scheint aus drei Zügen zu bestehen: einer geraden Linie zwischen Versuch Nr. 1 und Nr. 4, einer gekrümmten Linie zwischen Nr. 5 und Nr. 7 und einer zweiten geraden Linie von Nr. 8—11. Die erste und die dritte Linie schließen eine Kurve mit großer Krümmung ein. Wie man aber aus dem Punkt der Entwicklung von Gasblasen und der Theorie der Stromspannungskurve folgern kann, muß die Überspannung dem Schnittpunkt der ersten und zweiten geraden

Linie entsprechen. Nach der Zeichnung liegt dieser Punkt bei 0,0132 Volt.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	10,2	0,00115
2	10,3	0,00345
3	10,4	0,00561
4	10,6	0,00837
5	12,2	0,01059
6	14,5	0,01285
7	15,0	0,01349
8	16,8	0,01500
9	31,5	0,01953
10	38,0	0,02203
11	50,5	0,02608

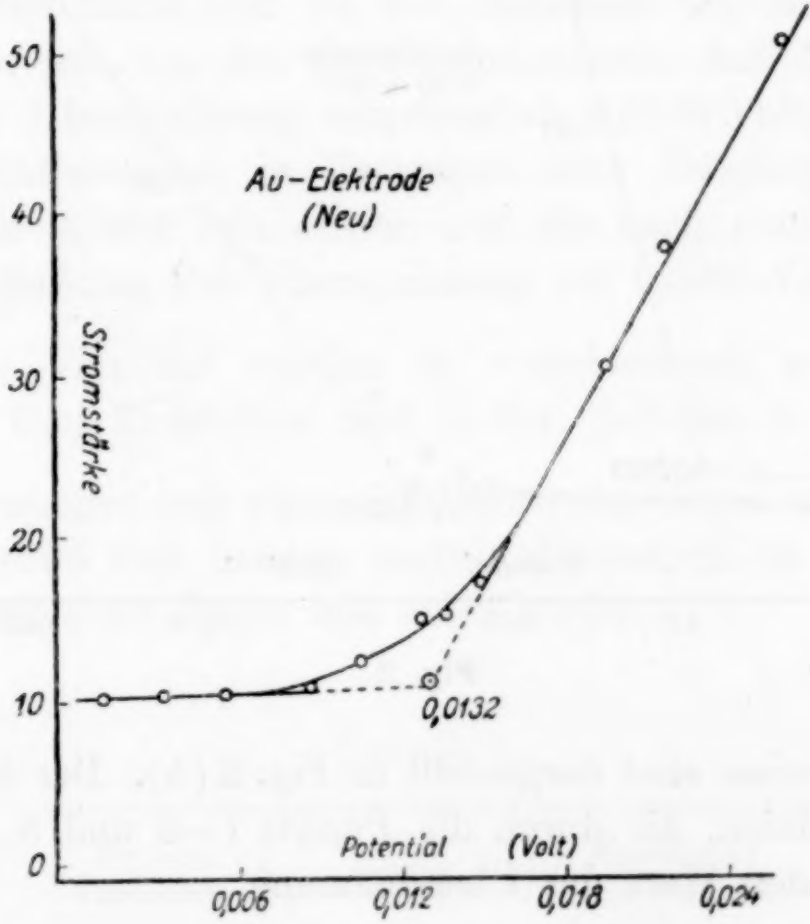


Fig. 1.

1. Überspannung nach Aufbewahren der Elektrode in Essigsäure während eines Tages.

Die folgenden Werte wurden erhalten, als man eine Goldelektrode mit einer Überspannung von 0,0132 Volt in etwa 2 n-Essigsäure aufbewahrte und dann den Strom und die Spannung bestimmte.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	3,3	0,00538
2	3,4	0,01225
3	3,5	0,01917
4	3,7	0,02150
5	4,0	0,02368
6	5,0	0,02544
7	7,0	0,02907
8	12,0	0,03672
9	19,0	0,04575
10	24,5	0,05171

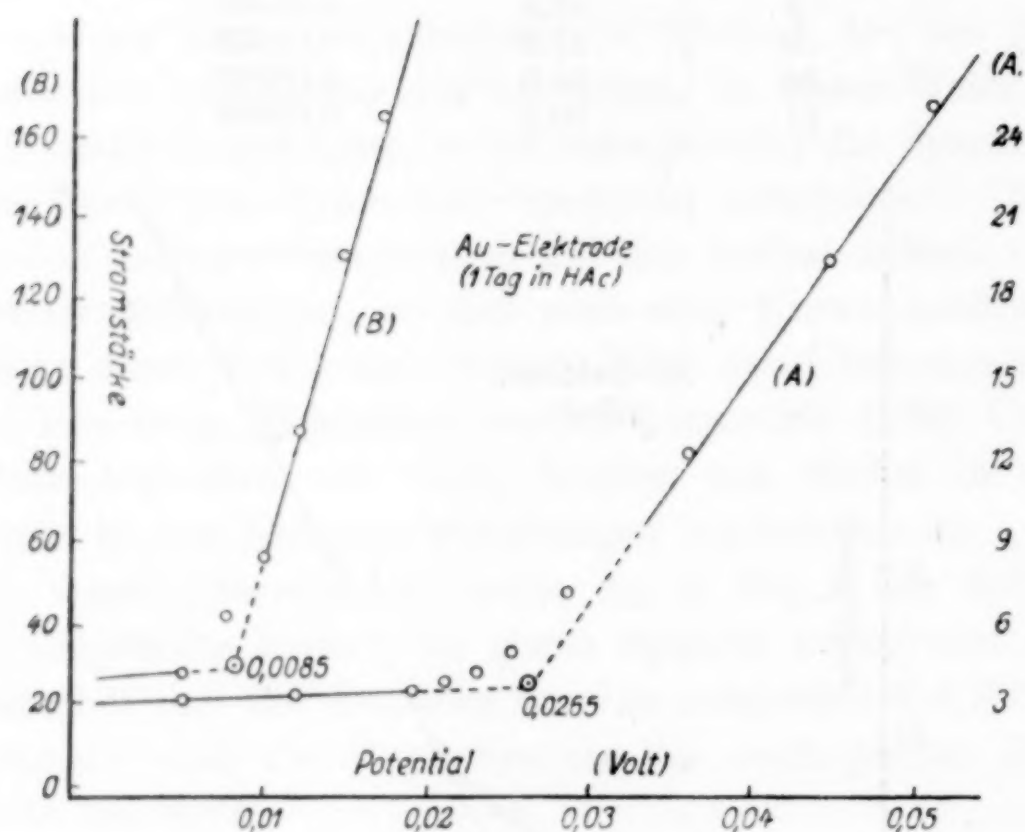


Fig. 2.

Die Ergebnisse sind dargestellt in Fig. 2 (A). Der Schnittpunkt der geraden Linien, die durch die Punkte 1—3 und 8—10 gezogen sind, ergeben den Wert der Überspannung.

Sodann wurde der Strom und die Spannung wiederum gemessen, nachdem die Elektrode, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, anodisch polarisiert war. Es wurden die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte erhalten.

Das Ergebnis ist graphisch dargestellt in Fig. 2 (B). Der Schnittpunkt der geraden Linien, die durch die Punkte der Versuche Nr. 1 und 2 und die Punkte der Versuche Nr. 4—7 gezogen sind, zeigt, daß der Wert der Überspannung 0,0085 Volt beträgt.

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	29,0	0,00076
2	29,5	0,00505
3	41,5	0,00769
4	56,5	0,01021
5	87,5	0,01221
6	130,0	0,01525
7	163,0	0,01779

Eine Betrachtung der Fig. 2 läßt überdies erkennen, daß der elektrische Strom bei der Kurve B stärker ist als bei der Kurve A, und daß die Neigung der Kurve steiler ist. Auch liegt der der Überspannung entsprechende Knick beträchtlich näher dem Koordinatenursprung. Man findet also bei den Verfahren der Stromspannungskurve ebenso wie bei der Gasblasenmethode, daß eine Goldelektrode, deren Überspannung ursprünglich 0,0132 Volt betrug, beim eintägigen Aufbewahren in Essigsäure eine Steigerung der Überspannung auf 0,0265 Volt erfuhr, auf die nach anodischer Polarisation eine Senkung der Überspannung auf 0,0085 Volt folgte.

Ähnliche Versuche wurden in verschiedenen anderen Fällen ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in den Tabellen 4—13 mitgeteilt.

2a. Messungen mit einer Goldelektrode, deren minimale Überspannung 0,0085 Volt betrug, nach Aufbewahren in 2 n-Schwefelsäure während eines Tages und einer Nacht.

Tabelle 4.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	18,0	0,00545
2	21,0	0,01142
3	21,5	0,01665
4	22,0	0,02028
5	23,5	0,02162
6	26,5	0,02916
7	31,5	0,03362
8	39,0	0,03933
9	42,5	0,04261
10	46,5	0,04608

Überspannung 0,029

2b. Mit derselben Elektrode nach anodischer Polarisation.

Tabelle 5.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	24,5	0,00138
2	26,0	0,00306
3	26,5	0,00391
4	28,0	0,00550
5	32,5	0,00709
6	40,0	0,00907
7	50,5	0,01105
8	80,0	0,01574
9	121,0	0,02151

Min.-Überspannung 0,008

3a. Messungen mit der erwähnten Elektrode (Min.-Überspannung = 0,008 Volt) nach eintägiger Aufbewahrung in etwa 2-n-NaOH-Lösung.

Tabelle 6.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	5,4	0,01076
2	5,5	0,01382
3	5,6	0,01539
4	6,5	0,01926
5	9,5	0,02673
6	10,5	0,02895
7	13,0	0,03078
8	16,0	0,03713
9	19,5	0,04099
10	28,5	0,04792
11	45,5	0,05592
12	56,0	0,05994

Überspannung 0,039

3b. Messung mit der früheren Elektrode nach Polarisation.

Tabelle 7

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	23,5	0,00162
2	24,0	0,00309
3	27,0	0,00605
4	30,0	0,00710
5	32,5	0,00822
6	36,5	0,00977
7	55,5	0,01164
8	74,5	0,01307

Min.-Überspannung 0,009

4a. Messung mit einer Elektrode der Min.-Überspannung 0,009 Volt nach eintägiger Aufbewahrung an der Luft.

Tabelle 8.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	4,5	0,01273
2	5,0	0,01458
3	5,5	0,01662
4	7,5	0,02817
5	9,5	0,03175
6	10,0	0,03356
7	13,5	0,03683
8	16,5	0,04005
9	28,0	0,04848
10	37,5	0,05618

Überspannung 0,0335

4b. Messungen nach anodischer Polarisation in 2 n-Schwefelsäure.

Tabelle 9.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	13,0	0,00297
2	13,3	0,00302
3	13,5	0,00597
4	15,0	0,00876
5	16,3	0,01145
6	24,0	0,01502
7	28,0	0,01733
8	29,2	0,01819
9	58,0	0,03290

Min.-Überspannung 0,0085

5a. Messungen an einer Elektrode mit der Min.-Überspannung 0,0085 Volt nach zweitägigem Aufbewahren in Ammoniak.

Tabelle 10.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	5,3	0,01693
2	5,4	0,01899
3	5,5	0,02079
4	7,5	0,02450
5	9,5	0,02887
6	11,8	0,03398
7	13,3	0,03585
8	17,5	0,04187
9	25,5	0,04857
10	33,0	0,05413

Überspannung 0,033

5b. Messungen nach anodischer Polarisation in Ammoniak.

Tabelle 11.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	10,5	0,00025
2	11,0	0,00277
3	11,3	0,00488
4	11,5	0,00651
5	13,5	0,00708
6	21,0	0,00979
7	39,5	0,01309
8	65,5	0,01708

Min.-Überspannung 0,008

6a. Messungen mit einer neuen goldplattierten Elektrode.

Tabelle 12.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	10,0	0,00468
2	10,2	0,00862
3	10,5	0,01137
4	11,0	0,01447
5	14,5	0,01841
6	26,0	0,02596
7	43,5	0,03183
8	55,0	0,03582

Überspannung 0,0215

6b. Messungen mit derselben Elektrode nach anodischer Polarisation.

Tabelle 13.

Nr. des Versuches	Strom	Spannung (Volt)
1	13,7	0,00017
2	14,5	0,00159
3	19,5	0,00297
4	21,5	0,00419
5	23,5	0,00556
3	27,5	0,00718
7	29,5	0,00925
8	39,0	0,01333
9	62,5	0,01937

Min.-Überspannung 0,008

7. Zusammenfassung und Vergleich der beiden Verfahren.

Aus den geschilderten Versuchen ist zu schließen, daß eine Goldelektrode, wenn man sie in verschiedenen Lösungen aufbewahrt,

verschiedene Werte der Überspannung zeigt; wenn man sie aber anodisch polarisiert, so erhält sie eine fast bestimmte minimale Überspannung. Die mit der Blasenmethode erhaltenen Erscheinungen können also auch aus der Stromspannungskurve abgeleitet werden. In der folgenden Tabelle sind die Überspannungswerte von Reihe 1—5 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Dauer der Aufbewahrung in Tagen	Aufbewahrungslösung, die auch gleichzeitig zur anodischen Polarisation diente	Überspannung	Minimale Überspannung
0	—	0,0132	—
1	Essigsäure	0,0265	0,0085
1	Schwefelsäure	0,0290	0,0080
1	Natriumhydroxyd	0,0380	0,0090
1	Luft	0,0335	0,0085
2	Ammoniak	0,0330	0,0080

Mittelwert 0,0084

Die graphische Darstellung der Ergebnisse findet man in Fig. 3, die ganz der Fig. 5 der ersten Mitteilung entspricht.

Es sollen jetzt die nach den beiden verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte verglichen werden.

In Tabelle 15 sind die höchsten und die niedrigsten Werte sowie die Mittelwerte zahlreicher Bestimmungen nach der Blasenmethode (reduziert auf 30° C), sowie die Werte aus der Stromspannungskurve zusammengestellt. Wir sehen, daß nach der ersten Methode der Unterschied zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert 0,0003 Volt beträgt und um 3,7% vom Mittel abweicht, während nach der zweiten Methode der

Unterschied zwischen höchstem und niedrigstem Wert 0,001 Volt beträgt und um etwa 6% vom Mittelwert abweicht, woraus sich ergibt, daß sie weniger genau ist als die erste. Aber eine Abwei-

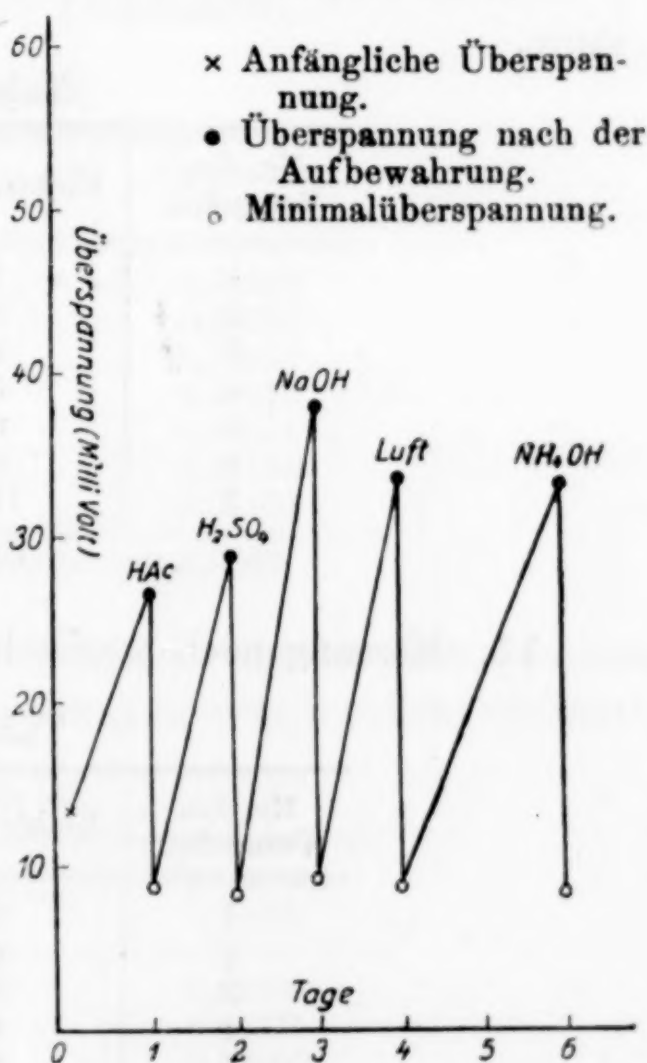


Fig. 3.

chung von dieser Größe scheint schon aus der Art der Versuche möglich, und wir können daher annehmen, daß sich die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte in guter Übereinstimmung befinden.

Tabelle 15.

Minimum-Überspannung	Max.-Wert (Volt)	Min.-Wert (Volt)	Mittelwert (Volt)
Bläschenmethode	0,0085	0,0082	0,0083
Aus der Stromspannungskurve .	0,0090	0,0080	0,0084

IV. Die Wasserstoffüberspannung einer Platinelektrode.

Es kam eine Elektrode zur Anwendung, die der bei der Blasenmethode benutzten ähnlich war. Die folgenden Versuche wurden mit ihr ausgeführt.

1a. Messungen nach eintägigem Aufbewahren in etwa 2n-Schwefelsäure.

Tabelle 16.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	1,5	0,01709
2	2,8	0,02682
3	4,2	0,03605
4	5,5	0,04436
5	6,5	0,04675
6	8,5	0,05053
7	11,0	0,05452

Überspannung 0,045

1b. Messung nach anodischer Polarisation.

Tabelle 17.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	6,0	0,00023
2	6,1	0,00130
3	6,2	0,00229
4	6,3	0,00349
5	6,4	0,00446
6	6,5	0,00467
7	6,8	0,00546
8	9,3	0,01050
9	10,1	0,01319
10	20,5	0,02641

Min.-Überspannung 0,006

2a. Messungen mit einer Platinelektrode, deren Minimalüberspannung 0,006 Volt betrug, nach eintägigem Aufbewahren in 2 n-Schwefelsäure.

Tabelle 18.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	9,0	0,01345
2	9,1	0,01720
3	9,2	0,02225
4	9,5	0,02505
5	10,5	0,02850
6	11,0	0,03236
7	11,5	0,03616
8	15,5	0,04283
9	24,5	0,05255
10	31,5	0,05680
11	41,0	0,06385

Überspannung 0,0425

2b. Messungen nach anodischer Polarisation.

Tabelle 19.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	21,0	0,00098
2	21,0	0,00235
3	22,5	0,00422
4	24,5	0,00572
5	26,5	0,00844
6	35,0	0,01150
7	44,0	0,01532

Min.-Überspannung 0,0062

3a. Messungen mit einer Platinelektrode von der Überspannung 0,006 Volt nach zweitägiger Aufbewahrung in etwa 2 n-Schwefelsäure.

Tabelle 20.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	22,5	0,02485
2	27,5	0,03631
3	30,0	0,03005
4	32,5	0,03813
5	44,2	0,04377
6	52,5	0,04796
7	71,0	0,05233
8	93,5	0,05694

Überspannung 0,0425

3b. Messung nach anodischer Polarisation.

Tabelle 21.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	10,0	0,00026
2	10,0	0,00078
3	11,0	0,00406
4	11,3	0,00622
5	15,0	0,00724
6	24,0	0,01394
7	31,0	0,01893

Min.-Überspannung 0,0063

4. Zusammenfassung und Vergleich der beiden Methoden.

In Tabelle 22 sind die Überspannungswerte zusammengestellt, die man nach der Stromspannungskurve mit einer Platinelektrode erhielt.

Tabelle 22.

Dauer der Aufbewahrung in Tagen	Aufbewahrungslösung, die auch zur anodischen Polarisation diente	Überspannung (Volt)	Minimum-überspannung
1	Schwefelsäure	0,0455	0,0060
1	Natriumhydroxyd	0,0425	0,0062
2	Chlorwasserstoffsäure	0,0425	0,0063

Mittelwert 0,0062

Aus Tabelle 22 und Fig. 4 ergibt sich, daß beim Aufbewahren einer Platinelektrode in verschiedenen Lösungen ein beträchtliches Ansteigen der Überspannung eintritt, daß aber diese Größe nach anodischer Polarisation auf einen bestimmten Minimalwert von 0,006 Volt fällt, ganz ebenso wie es nach der Blasenmethode gewesen war. Ein Vergleich der nach den beiden Verfahren erhaltenen Werte ergibt sich aus Tabelle 23.

Tabelle 23.

Minimale Überspannung	Max.-Wert (Volt)	Min.-Wert (Volt)	Mittelwert (Volt)
Blasenmethode	0,00637	0,00597	0,00622
Aus der Stromspannungskurve .	0,0063	0,0060	0,0061

Man sieht also, daß die nach den beiden Verfahren erhaltenen Werte gut übereinstimmen. Die Zahlen nach der vierten Dezimal-

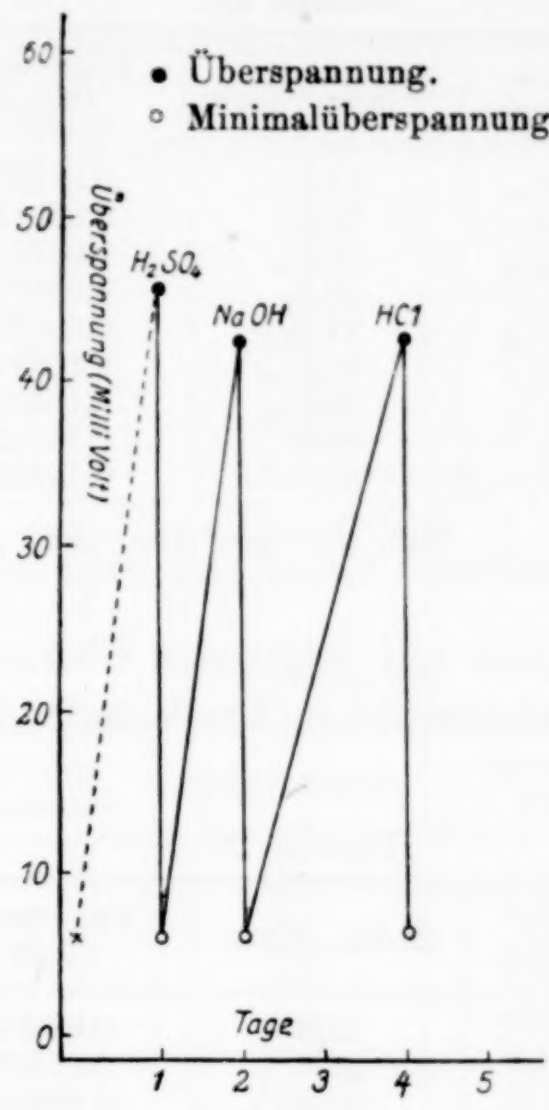


Fig. 4.

stelle bei den aus der Stromspannungskurve erhaltenen Werten sind unsicher. Aber mit Bestimmtheit kann man sagen, daß die dritte Dezimalstelle sich dem Mittelwert der Blasenmethode nähert.

V. Die Wasserstoffüberspannung einer Kupferelektrode.

In ähnlicher Weise wie bei der Blasenmethode wurde eine Platinelektrode mit Kupfer überzogen. Sie wurde als Kupferelektrode bei den folgenden Versuchen benutzt.

1a. Mit einer frisch mit Kupfer überzogenen Elektrode.

Tabelle 24.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)	Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	3,0	0,00091	6	6,0	0,10878
2	3,5	0,02832	7	12,5	0,15138
3	4,0	0,04417	8	19,0	0,18652
4	4,5	0,07287	9	27,0	0,22033
5	5,0	0,08741			

Überspannung 0,135

1b. Nach anodischer Polarisation in verdünnter Schwefelsäure.

Tabelle 25.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	17,5	0,01227
2	18,5	0,03043
3	19,5	0,05675
4	20,5	0,06668
5	21,0	0,08075
6	22,5	0,10234
7	28,0	0,13294
8	33,0	0,16542
9	39,5	0,19238

Min.-Überspannung 0,094

2a. Kupferelektrode mit minimaler Überspannung 0,094 Volt nach zweitägigem Aufbewahren in 2 n-Schwefelsäure.

Tabelle 26.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	28,0	0,06083
2	29,0	0,07503
3	32,0	0,09886
4	39,0	0,11513
5	43,5	0,13478
6	52,0	0,14968
7	79,0	0,19000

Überspannung 0,124

2b. Messung nach anodischer Polarisation.

Tabelle 27.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	8,0	0,03172
2	8,2	0,04348
3	8,3	0,05146
4	12,0	0,08160
5	15,0	0,09401
6	17,0	0,10705
7	19,0	0,12403
8	22,0	0,12884
9	27,5	0,15083
10	33,0	0,17050

Min.-Überspannung 0,09

3a. Messungen mit einer Elektrode der minimalen Überspannung 0,09 Volt nach zweitägigem Stehen an der Luft.

Tabelle 28.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	2,0	0,03552
2	4,5	0,05203
3	8,0	0,06883
4	19,5	0,10878
5	32,5	0,13530
6	44,0	0,15677
7	62,0	0,18053

Überspannung 0,104

3b. Messungen nach anodischer Polarisation in schwefelsaurer Lösung.

Tabelle 29.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	2,0	0,01358
2	4,5	0,04057
3	13,5	0,06928
4	21,0	0,09415
5	30,0	0,11127
6	37,0	0,13047
7	50,5	0,15548
8	60,0	0,17050

Min.-Überspannung 0,085

4a. Mit einer Elektrode von der minimalen Überspannung 0,085 Volt nach viertägigem Aufbewahren in Ammoniaklösung.

Tabelle 30.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	2,5	0,04827
2	3,8	0,06294
3	6,5	0,08900
4	7,0	0,09975
5	12,0	0,14013
6	16,0	0,16039
7	20,0	0,17545
8	27,5	0,19337
9	52,5	0,22598
10	59,5	0,22947
11	92,5	0,25079

Überspannung 0,205

4b. Messungen nach anodischer Polarisation.

Tabelle 31.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	4,0	0,00538
2	4,5	0,03223
3	5,0	0,06230
4	7,0	0,08340
5	9,0	0,10216
6	16,5	0,12708
7	28,5	0,17468
8	42,0	0,21264

Min.-Überspannung 0,095

5. Zusammenfassung und Vergleich der beiden Methoden.

In Tabelle 32 sind die Überspannungsmessungen nach den beschriebenen Versuchen zusammengestellt.

Tabelle 32.

Dauer der Aufbewahrung in Tagen	Aufbewahrungs- und Polarisationsflüssigkeit	Überspannung (Volt)	Minimale Überspannung (Volt)
0	Schwefelsäure	0,135	0,094
2		0,124	0,090
2	Luft, Schwefelsäure	0,104	0,085
4		0,205	0,095

Mittelwert 0,091

Die graphische Darstellung der Werte findet man in Fig. 5. Wenn also eine Kupferelektrode unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt wird, so verändert sich die Überspannung, mißt man sie aber nach anodischer Polarisation, so erhält man fast konstante Werte, welche zeigen, daß man aus der Stromspannungskurve dieselben Ergebnisse erhält, wie aus der Blasenmethode. In Tabelle 33 sind die auf 30° C umgerechneten Werte nach der Blasenmethode zusammengestellt mit den Werten aus der Stromspannungskurve für dieselbe Temperatur.

Tabelle 33.

Minimale Überspannung	Max.-Wert (Volt)	Min.-Wert (Volt)	Mittelwert (Volt)
Blasenmethode	0,0942	0,0917	0,0936
Stromspannungskurve	0,095	0,085	0,091

Die Tabelle 33 zeigt einen Unterschied der Maximal- und Minimalwerte nach der Blasenmethode von 1,5% und nach der Stromspannungskurve von 5%, woraus sich ergibt, daß das letzte Verfahren

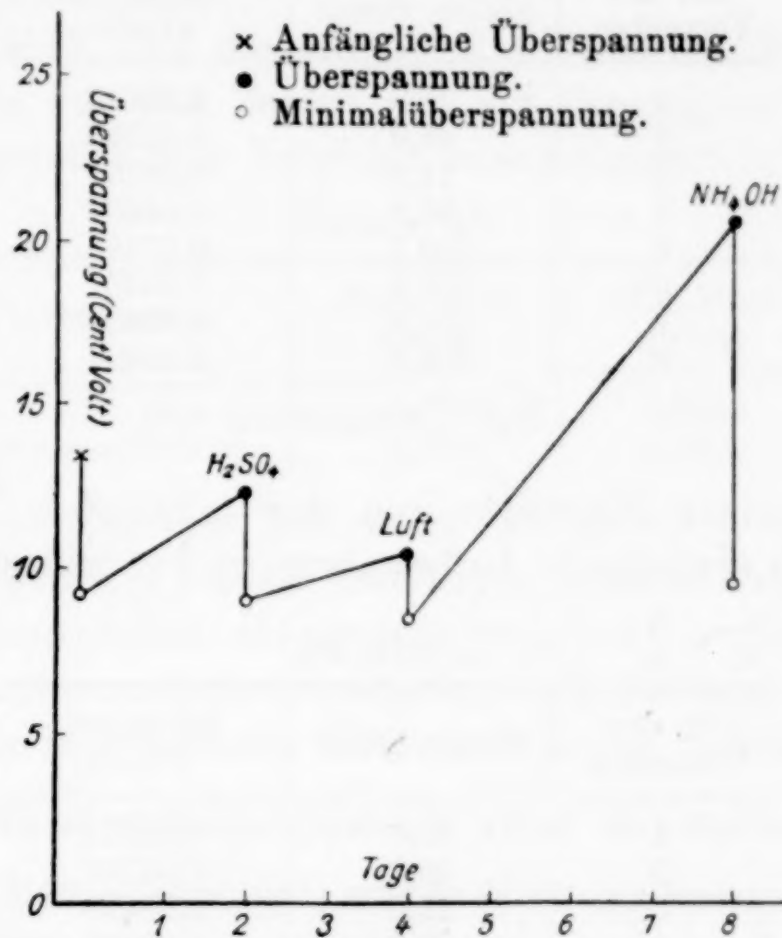


Fig. 5.

viel weniger zuverlässig ist als die erste. Man darf aber trotzdem schließen, daß die Werte nach den beiden Methoden in dem genannten Bereich übereinstimmen.

VI. Wasserstoffüberspannung einer Nickelelektrode.

1 a. Mit einer neu mit Nickel überzogenen Elektrode.

Tabelle 34.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	9,0	0,02628
2	15,5	0,04468
3	19,5	0,05637
4	33,5	0,08994
5	62,5	0,12403
6	82,0	0,13812
7	94,5	0,14660
8	164,0	0,17179

Überspannung 0,124

1b. Messungen nach anodischer Polarisation in verdünnter Schwefelsäure.

Tabelle 35.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	25,0	0,03832
2	46,0	0,04762
3	71,5	0,05758
4	93,0	0,06604
5	130,5	0,07788
6	154,0	0,08467
7	207,0	0,09632
8	250,0	0,10624

Min.-Überspannung 0,08

2a. Mit einer Elektrode von der minimalen Überspannung 0,08 Volt nach eintägigem Aufbewahren in 2 n-Schwefelsäure.

Tabelle 36.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	15,0	0,02324
2	16,0	0,04742
3	21,0	0,08023
4	28,0	0,09904
5	54,3	0,13657
6	108,5	0,17037
7	146,0	0,18530

Überspannung 0,127

2b. Messung nach anodischer Polarisation.

Tabelle 37.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	18,5	0,04238
2	23,0	0,06052
3	29,0	0,07833
4	36,0	0,09389
5	41,5	0,10379
6	64,0	0,12660
7	110,0	0,16575

Min.-Überspannung 0,087

Wir sehen also, daß beim Aufbewahren einer Nickelelektrode, deren minimale Überspannung 0,08 Volt beträgt, in Schwefelsäure während eines Tages ihre Überspannung auf 0,12 Volt steigt, dann aber nach anodischer Polarisation wieder auf 0,087 Volt fällt.

3. Zusammenfassung und Vergleich der beiden Verfahren.
Es hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse der Überspannungsmessungen aus der Stromspannungskurve dieselben sind, wie die aus der Blasenmethode.

In Tabelle 38 sind die auf 30° C reduzierten Werte nach der Blasenmethode mit den Zahlen aus der Stromspannungskurve für dieselbe Temperatur zum Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 38.

Minimale Überspannung	Max.-Wert (Volt)	Min.-Wert (Volt)	Mittelwert (Volt)
Blasenmethode	0,0828	0,0820	0,0824
Aus der Stromspannungskurve .	0,080	0,087	0,084

Die Abweichung vom Mittelwert beträgt 0,5% bei der Blasenmethode, dagegen 5% bei der Stromspannungsmethode, woraus sich die größere Genauigkeit des ersten Verfahrens ergibt. Im großen und ganzen darf man jedoch schließen, daß die beiden Reihen von Werten sich in hinreichender Übereinstimmung befinden.

VII. Die Wasserstoffüberspannung einer Quecksilberelektrode.

In der dritten Mitteilung¹⁾ wurde über die Messung der Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberelektrode nach der Bläschenmethode berichtet. Es war wünschenswert zu erfahren, in welchem Umfang die früheren Werte mit denen aus der Stromspannungskurve übereinstimmten. Als Beispiel sollen die Ergebnisse der Überspannungsmessungen in etwa 2n-Schwefelsäure angeführt werden. Es braucht kaum betont zu werden, daß der Apparat und die anderen Versuchsbedingungen bei beiden Reihen übereinstimmten.

Beispiel I. Tabelle 39.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	5,0	0,13014
2	5,0	0,30754
3	5,0	0,45920
4	11,5	0,56808
5	18,5	0,66352
6	21,0	0,69787
7	24,5	0,73087
8	28,0	0,76915
9	30,0	0,79440
10	36,0	0,84144
11	76,0	0,86388
12	125,0	0,89474
13	220,0	0,95823

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 93.

Durch Aufzeichnen der Werte erhält man die in Fig. 6 dargestellte Kurve, die augenscheinlich aus drei Teilen besteht: einer geraden Linie (A), die die Punkte der Versuche Nr. 1—3 verbindet, einer Kurve durch die Punkte 4—10 (B) und einer anderen durch die Punkte von Nr. 11—13.

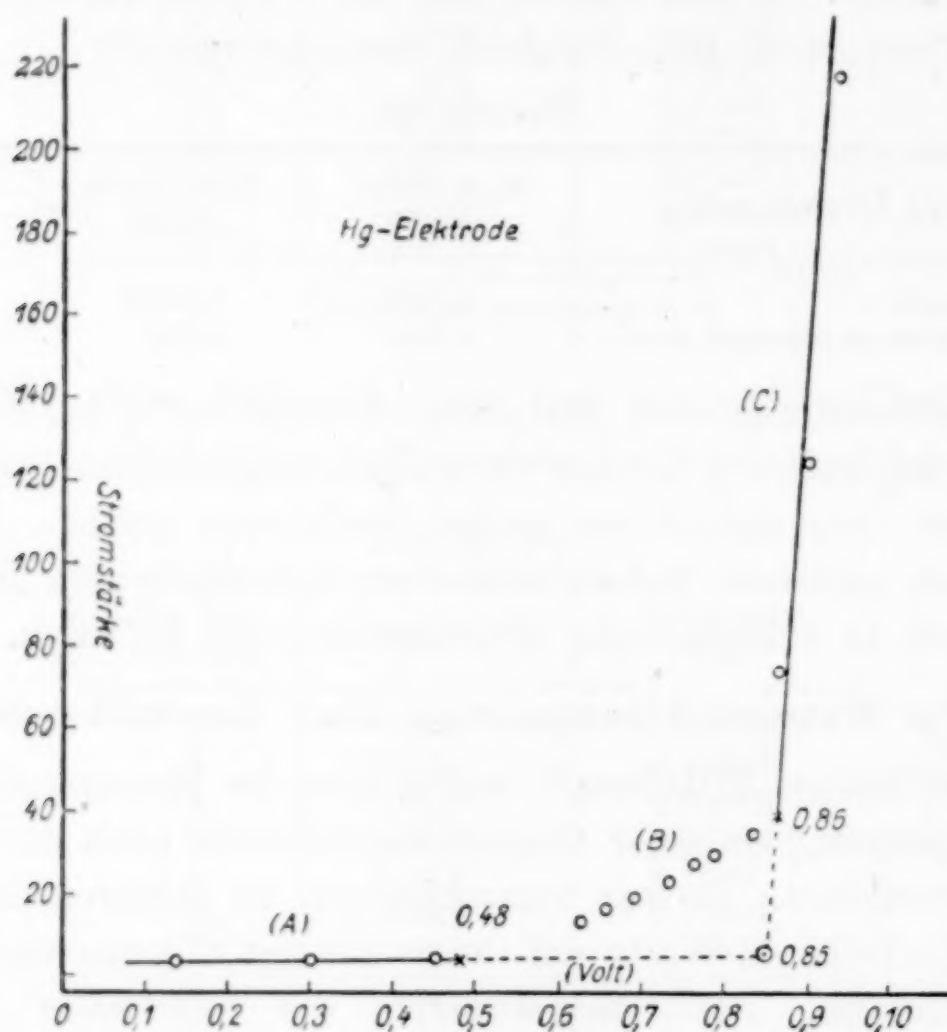


Fig. 6.

Nun entspricht der Knick zwischen (A) und (B) 0,48 Volt, der Knick zwischen (B) und (C) 0,86 und der Schnittpunkt von (A) und (C) 0,85 Volt. Welcher von diesen Punkten die Überspannung angibt, folgt aus dem zweiten Beispiel:

Beispiel II. Tabelle 40.

Nr. des Versuches	Elektr. Strom	Spannung (Volt)
1	10	0,1385
2	10	0,3338
3	16	0,5430
4	67	0,6693
5	152	0,8434
6	315	0,9205
7	512	0,9840
8	710	1,0230

Die graphische Darstellung sieht man in Fig. 7. Der Knick zwischen (A) und (B) liegt bei 0,58 Volt, zwischen (B) und (C) bei 0,91 Volt und der Schnitt von A und C bei 0,86 Volt.

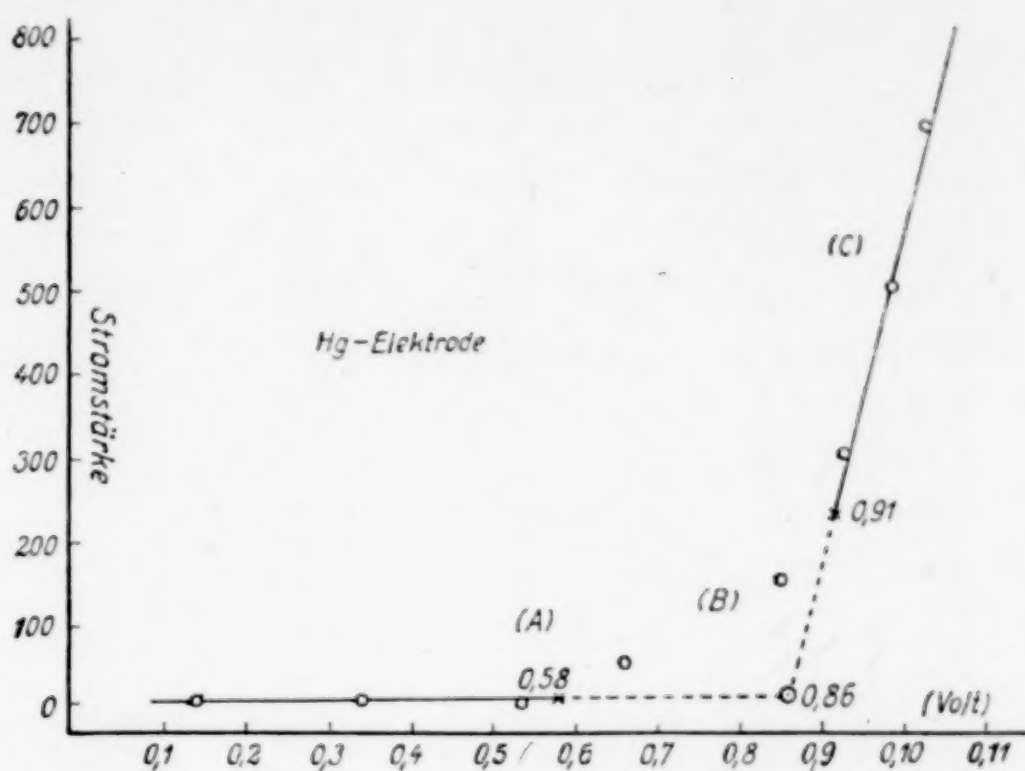


Fig. 7.

Vergleicht man das erste und das zweite Beispiel, so erkennt man, daß die Schnitte von (A) und (B) 0,85 Volt und 0,48 Volt entsprechen. Der Unterschied ist groß. Die Schnittpunkte von (B) und (C) liegen bei 0,86 Volt und 0,91 Volt; auch dieser Unterschied ist groß. Da aber die Schnittpunkte von A und C bei 0,85 und 0,86 Volt liegen, also viel näher aneinander als in den beiden früheren Fällen, und da der nach der Blasenmethode erhaltene Wert gleichfalls 0,86 Volt beträgt, so sind wir berechtigt, die Schnittpunkte von (A) und (C) als Überspannung zu betrachten. Wir nehmen also an, daß die geraden Linien (A) und (C) durch eine Kurve B mit großer Krümmung verbunden sind.

Der Wert 0,44 Volt von A. COEHN und K. DANNENBERG¹⁾ für die Überspannung einer Quecksilberelektrode nähert sich dem Schnitt von (A) und (B), und der Wert 0,78 Volt von W. A. CASPARI²⁾ liegt nahe bei dem Schnittpunkt von (A) und (C). Nach den obigen Versuchen ergibt sich, daß der Wert der Überspannung als Schnittpunkt der geraden Linien (A) und (C) mit der nach der Blasenmethode erhaltenen Zahl gut übereinstimmt.

¹⁾ Z. phys. Chem. 38 (1901), 609.

²⁾ Z. phys. Chem. 30 (1899), 89.

VIII. Zusammenfassung.

1. Die Wasserstoffüberspannung an Elektroden aus Gold, Platin, Kupfer, Nickel und Quecksilber wurde aus der Stromspannungskurve ermittelt.

2. Die Erscheinung, daß bei der Aufbewahrung von Gold-, Platin-, Kupfer- und Nickelelektroden unter verschiedenen Verhältnissen die Überspannung sich stark ändert, dagegen nach anodischer Polarisierung einen bestimmten Minimalwert erreicht, wird auch nach diesem Verfahren gefunden, ganz ebenso wie nach der Blasenmethode.

Die Mittelwerte der minimalen Überspannung bei 30° C in 2 n-Schwefelsäure sind folgende:

Platin . . .	0,0061 Volt
Gold . . .	0,0084 „
Nickel . . .	0,084 „
Kupfer . . .	0,091 „

3. Ein Vergleich der Werte der minimalen Überspannung nach der Blasenmethode und aus der Stromspannungskurve zeigte angenäherte Übereinstimmung zwischen beiden Messungsreihen.

4. An einer Quecksilberelektrode wurde geprüft, welcher Punkt der Kurve als Überspannungswert aus der Stromspannungskurve anzunehmen sei, wobei man starke Annäherung an den nach der Blasenmethode erhaltenen Wert erzielte. Der Mittelwert für 30° C in 2 n-Schwefelsäure liegt bei 0,855 Volt.

Der Verfasser möchte Herrn Professor KATAYAMA für seine dauernde freundliche Unterstützung bei den Versuchen seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Tokyo (Japan), Kaiserliche Universität, Chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1927.

Studien über die Überspannung.

V. Die Beziehung zwischen der minimalen Überspannung und der Stromdichte.

Von TADASHI ONODA.¹⁾

Mit 4 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Bei der Untersuchung der Überspannung nach der Blasenmethode²⁾ fand ich an einer sehr kleinen Goldelektrode (0,3 mm Durchmesser und 1 mm Länge), wenn ein sehr geringer elektrischer Strom durchgeleitet wurde, daß die Wasserstoffüberspannung sich sehr erheblich mit der Geschichte der Elektrodenoberfläche veränderte; wenn man aber die Messung nach anodischer Polarisierung ausführte, so erreichte die Überspannung einen gewissen minimalen Wert, der als Minimumüberspannung bezeichnet wurde. Fast dasselbe Ergebnis wurde später erzielt, als man diese Erscheinungen mit Hilfe der Stromspannungskurve³⁾ untersuchte.

Es schien nun wünschenswert, festzustellen, ob die Erscheinung der minimalen Überspannung auch auftritt, wenn man durch eine große Elektrode einen starken elektrischen Strom leitet; und für den Fall, daß dies einträte, welche Beziehung zwischen der Minimumüberspannung und der Stromdichte bestände. Um diesen Punkt aufzuklären, wurde die vorliegende Untersuchung mit einer Goldelektrode ausgeführt.

II. Apparat und Meßverfahren.

In Fig. 1 zeigt $K_2K_3KK_4$ die Kathode, mit der die Messung ausgeführt wurde. K besteht aus einem Metallstab von 0,6 cm Durchmesser von der in Fig. 2 dargestellten Form, dessen oberes Ende in das Glasrohr K_2K_3 eingeschmolzen ist, während das untere

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **162** (1927), 57.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **172** (1928), 87.

Ende am Glasstab K_4 befestigt ist, so daß die Breite des benutzten Teiles 1 cm beträgt. Der Metallstab K besteht aus goldplatiertem Kupfer. Das untere Ende K_4 der Kathode ist halbkugelig und liegt in der Höhlung eines Glasstabes S_1 , während das obere Ende K_3 durch einen Glaszylinder S_2 geht, der an den horizontalen Teil S_3 des tragenden Glasstabes S_4 befestigt ist. Das Glasrohr K_3 ist mit Quecksilber gefüllt, das von M aus eingegossen wird.

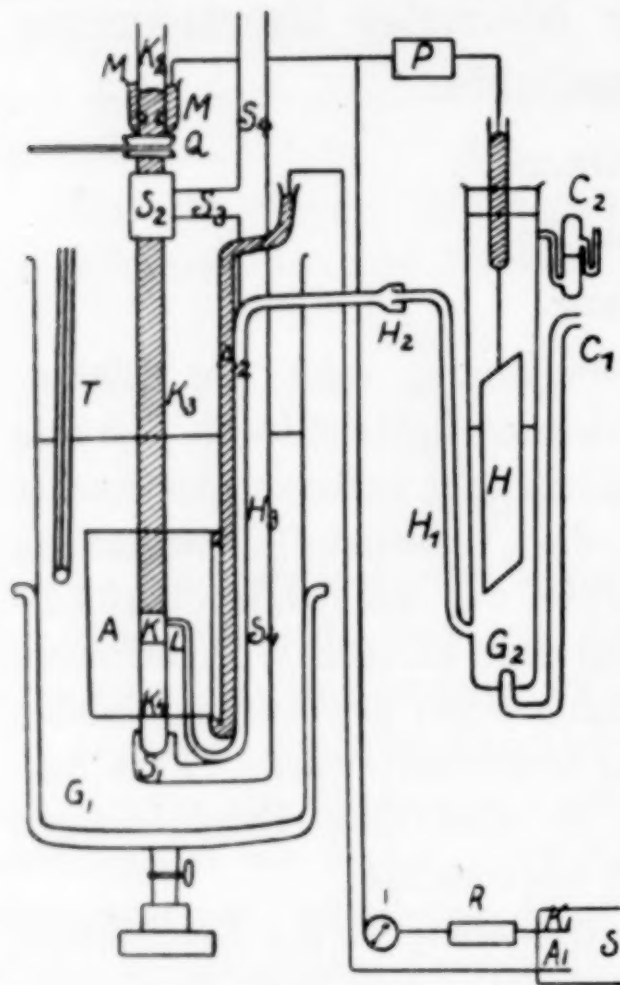


Fig. 1.

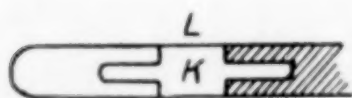


Fig. 2.

aus der Seitenwand von G_2 aus und geht durch H_1 , H_2 und H_3 ; sein Ende ist zu einer engen Röhre ausgezogen und wird sehr nahe der Mitte von K festgehalten. A_2 , H_3 , S_1 und S_2 sind alle zu einem festen System zusammengeschmolzen und dementsprechend befindet sich K immer in der Mitte von A . G_1 und G_2 sind mit 2/n-Schwefelsäure gefüllt und der ganze Apparat ist in einen Thermostaten eingetaucht, der konstant die Temperatur von 30° besitzt.

Der elektrische Strom, der von der Elektrizitätsquelle durch K_1 und A_1 eintritt, kann durch den Widerstand R der Kathode jede gewünschte Stromdichte erteilen. Die Stromstärke wird am Galvano-

A ist die Anode. Sie besteht aus einem platinieren Platinzylinder von 3,06 cm Durchmesser und 5,93 cm Länge. Der elektrische Strom aus dem Batterieraum geht nach A durch die positive Seite A_1 des Schalters S und nach dem Quecksilber, das das Glasrohr A_2 füllt. Die negative Seite K_1 des Schalters S ist mit dem Quecksilber in K_2 K_3 durch den Widerstand R und das Galvanometer I verbunden. G_2 ist eine Normalwasserstoffelektrode und H eine platinerte Platinplatte. Der durch C_1 eintretende Wasserstoff sättigt die Lösung in G_2 und entweicht durch C_2 . G_1 ist ein Gefäß von 18 cm Länge und 8 cm Durchmesser, das als elektrolytische Zelle dient. Das zur Verbindung von G_1 und G_2 dienende Rohr tritt

meter I abgelesen. Die Spannung zwischen K und der Wasserstoffelektrode wird durch das Potentiometer P gemessen.

III. Versuchsteil.

Daß man eine geringere Überspannung erhält, wenn die Messung nach anodischer Polarisierung der Elektrode ausgeführt wird, erwies sich auch in diesem Fall als zutreffend. Da aber hier die Elektrodenfläche groß ist, kann die anodische Polarisierung bei sehr kleiner Stromdichte nicht über die ganze Fläche gleichmäßig sein. Wenn man unter Berücksichtigung dieses Punktes bei der Durchführung der Versuche Stromstärke und Dauer der anodischen Polarisierung verändert und die erzielte Überspannung jedesmal mißt, so kann man feststellen, daß eine bestimmte Beziehung zwischen der Minimumüberspannung und der zur anodischen Polarisierung verwendeten Elektrizitätsmenge besteht.

Dies soll im folgenden beschrieben werden.

1. Stromdichte von $5,3 \text{ mA/cm}^2$. Ein elektrischer Strom von $5,3 \text{ mA/cm}^2$ wurde durch die Goldelektrode geleitet, dann die Überspannung gemessen und nach anodischer Polarisierung mit einer gewissen Elektrizitätsmenge wurde die Überspannung wieder gemessen. Die Messungen wurden in häufigen Zwischenräumen für verschiedene Zeiten ausgeführt und der erhaltene Wert wurde, um von dem Zeiteinflusse frei zu werden, auf die Zeit 0 extrapoliert. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. I_A bezeichnet die Stromstärke, die durch 1 cm^2 während der anodischen Polarisierung hindurchgeht. Θ_A ist die Zeitdauer der anodischen Polarisierung in Sekunden, Q_A die Elektrizitätsmenge für 1 cm^2 in Coulombs bei der anodischen Polarisierung, π die Überspannung in Volt vor der anodischen Polarisierung und π_m die Überspannung nach der anodischen Polarisierung.

Bei der Betrachtung der Tabelle ergibt sich sogleich die Frage, ob eine Beziehung zwischen Q und $\pi - \pi_m$ besteht. Der Wert von π fällt aber sehr unregelmäßig aus, wenn wir nicht seiner Geschichte die nötige Aufmerksamkeit widmen; wenn wir daher die Beziehung zwischen Q_A und $\pi - \pi_m$ suchen, indem wir sie auf die Achsen eines Koordinatensystemes auftragen, finden wir zwischen den beiden Größen keinen bestimmten Zusammenhang. Wenn jedoch Q_A und π_m in dem Koordinatensystem aufgezeichnet werden, so erhält man die in Fig. 3 dargestellte Kurve. Wir sehen daraus, daß die Abnahme der Überspannung bis zu einer gewissen Grenze ansteigt, wenn

Tabelle 1.

I_A	θ_A	Q_A	π	π_m	$\pi - \pi_m$
0,0021	5	0,0105	0,1882	*0,1765	0,0117
0,0032	5	0,0160	0,1960	*0,1870	0,0090
0,0053	5	0,0265	0,2061	*0,1215	0,0846
0,0053	90	0,4770	0,1963	*0,1190	0,0813
0,0063	5	0,0315	0,1993	*0,1905	0,0131
0,0063	5	0,0315	0,2136	*0,2005	0,0024
0,0063	5	0,0315	0,2044	*0,2020	0,0941
0,0126	5	0,0630	0,2647	*0,1475	0,1172
0,0126	5	0,0630	0,2004	*0,1234	0,0770
0,0126	5	0,0630	0,1826	*0,1515	0,0311
0,0126	40	0,5040	0,1828	0,1030	0,0798
0,0126	60	0,7560	0,1815	0,0996	0,0819
0,0131	5	0,0655	0,2346	*0,1395	0,0951
0,0131	5	0,0655	0,1960	*0,1400	0,0560
0,0262	5	0,1310	0,1632	0,1165	0,0467
0,0262	5,5	0,1441	0,1700	0,1135	0,0565
0,0262	108	2,8296	0,1662	0,0990	0,0672
0,0284	1	0,0284	0,1838	0,1405	0,0433
0,0284	2,5	0,0710	0,1638	0,1099	0,0539
0,0284	3	0,0852	0,1427	0,1038	0,0389
0,0284	4	0,1136	0,1434	0,1024	0,0410
0,0284	5	0,1420	0,1290	0,1045	0,0245
0,0284	7	0,1988	0,1280	0,1015	0,0165
0,0284	10	0,2840	0,1223	0,1035	0,0188
0,0500	5	0,2500	0,1687	0,1000	0,0687
0,0526	7	0,3682	0,1238	0,1035	0,0203
0,0526	5	0,2630	0,1571	0,1015	0,0556
0,0684	10	0,6840	0,2768	0,1025	0,1743
0,0790	8	0,6320	0,2550	0,1040	0,1510
0,0790	5	0,3950	0,2742	0,0990	0,1752
0,1260	3	0,3780	0,1421	0,1040	0,0381
0,1260	4	0,5040	0,1497	0,1050	0,0447
0,1260	5	0,6300	0,1326	0,1020	0,0306
0,1684	5	0,8420	0,2870	0,1040	0,1830
0,1842	5	0,9210	0,2462	0,1020	0,1442
0,1842	8	1,4736	0,2575	0,1035	0,1540
0,2420	1	0,2420	0,1464	0,0995	0,0469
0,2420	3	0,7260	0,1438	0,1040	0,0398
0,2420	5	1,2100	0,2360	0,1010	0,0350
0,2620	5	1,3100	0,2430	0,1015	0,1415
0,2947	1	0,2947	0,1726	0,1015	0,0711
0,2947	2	0,5894	0,1678	0,1035	0,0643
0,2947	3	0,8841	0,1805	0,1020	0,0785
0,2947	4	1,1788	0,1823	0,1005	0,0818
0,2947	5	1,4735	0,1547	0,1005	0,0542
0,2947	5	1,4735	0,1666	0,0985	0,0681
0,2947	10	2,9470	0,1799	0,1015	0,0684
0,2947	0,5	0,1474	0,1848	0,0985	0,0863
0,3158	1	0,3158	0,1433	0,1040	0,0393
0,3158	1	0,3158	0,3533	0,1035	0,2498
0,3158	2	0,6316	0,3706	0,1040	0,2666
0,3158	5	1,5790	0,3855	0,1020	0,2835
0,3158	10	3,1580	0,3653	0,1050	0,2603
0,3684	1	0,3684	0,2000	0,1050	0,0950
0,5421	1	0,5421	0,1790	0,0980	0,0810
0,5421	5	2,7105	0,1829	0,1018	0,0811
0,5421	5	2,7105	0,1717	0,1020	0,0697

die zur anodischen Polarisierung verwendete Elektrizitätsmenge zunimmt.

Wenn man aber mit mehr als 0,3 Coulomb arbeitet, so nimmt die Überspannung einen fast konstanten Minimalwert an, woraus wir schließen können, daß die Minimumüberspannung bei großer Stromdichte nicht allein abhängt von der Stärke des Stromes oder von der Dauer der Polarisierung, sondern von der während der Polarisierung aufgewendeten Elektrizitätsmenge, so daß oberhalb einer

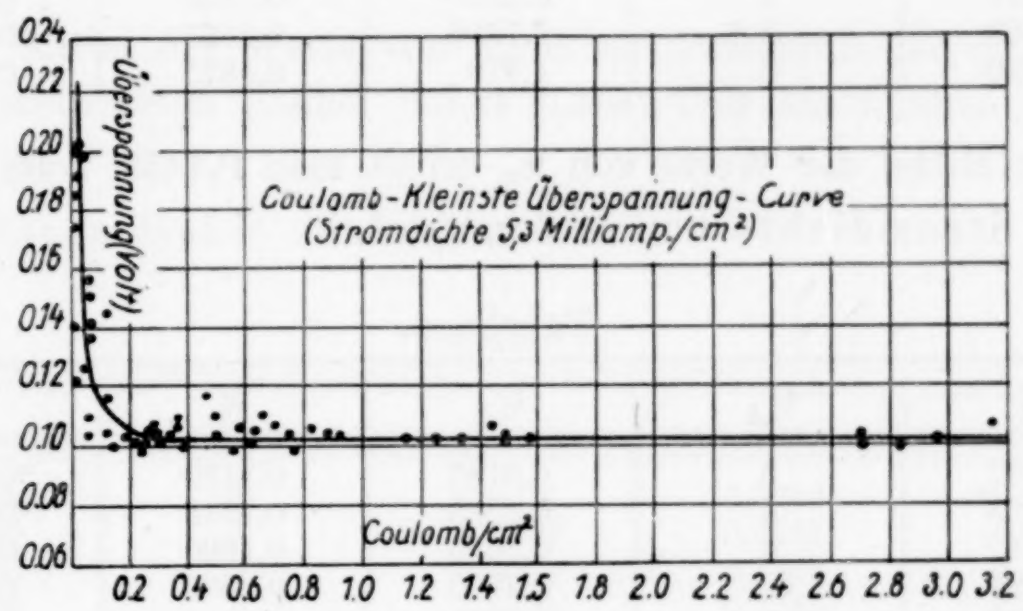


Fig. 3.

gewissen Grenze eine bestimmte Minimumüberspannung erreicht wird, einerlei welches der Wert der anfänglichen Überspannung war. Der Wert der Minimumüberspannung bei diesem Versuch ist angenommen als das Mittel (0,1022 Volt) der Werte von π_m in der Tabelle unter Ausschluß der mit einem Stern bezeichneten Zahlen.

2. Stromdichte von 2,1 mA/cm². Derselbe Versuch wie bei 1 wurde mit 2,1 mA/cm² ausgeführt; die Tabelle 2 zeigt, daß man einen fast konstanten Minimalwert erhielt, wenn mehr als 0,3 Coulomb zur anodischen Polarisierung aufgewendet wurden.

Tabelle 2.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0116	5	0,0580	0,0951	*0,0865
0,0132	6	0,0792	0,0995	*0,0945
0,0790	6	0,4740	0,2383	0,0780
0,1842	5	0,9210	0,1824	0,0780
0,2100	5	1,0500	0,0877	0,0770
0,2900	5	1,4500	0,0822	0,0776
0,2900	5	2,3200	0,0826	0,0790

Nimmt man den Mittelwert der minimalen Überspannung unter Ausschluß der mit einem Stern bezeichneten Zahlen, so erhält man 0,0780 Volt.

3. Stromdichte 16,8 mA/cm².

Tabelle 3.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0737	5	0,3685	0,1516	0,1430
0,1310	4	0,5240	0,2753	0,1450
0,1310	5	0,6550	0,1555	0,1452
0,2100	3,5	0,7350	0,1557	0,1480
0,2620	5	1,310	0,1875	0,1455

Als Mittel der Werte von π_m erhält man 0,1453 Volt,

4. Stromdichte von 52,6 mA/cm².

Tabelle 4.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0037	5	0,0185	0,2182	*0,1930
0,0105	5	0,0525	0,1942	*0,1830
0,0737	5	0,3685	0,1900	0,1775
0,0790	10	0,7900	0,3680	0,1735
0,1050	5	0,5250	0,1998	0,1740
0,1842	5	0,9210	0,1937	0,1735
0,2526	5	1,2630	0,3744	0,1725
0,2620	5	1,3100	0,2002	0,1735

Nimmt man das Mittel der Werte von π_m unter Ausschluß der mit einem Stern bezeichneten Zahlen, so erhält man 0,1741 Volt als minimale Überspannung.

5. Stromdichte von 105,2 mA/cm².

Tabelle 5.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0037	8	0,0296	0,2754	*0,2612
0,0353	5	0,1765	0,2496	*0,2550
0,0458	5	0,2290	0,2623	*0,2525
0,0790	10	0,7900	0,4110	0,2120
0,0947	5	0,4735	0,2334	0,2131
0,1580	4	0,6320	0,2384	0,2120
0,2474	5	1,2370	0,4060	0,2130
0,3052	4	1,2208	0,2506	0,2125
0,5263	2	1,0526	0,2408	0,2085

Als Mittelwert von π_m unter Ausschluß der mit einem Stern bezeichneten Zahlen ergibt sich 0,2135 als minimale Überspannung.

6. Stromdichte 173,7 mA/cm².

Tabelle 6.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0105	5	0,0525	0,2655	*0,2690
0,0236	10	0,2360	0,2846	*0,2600
0,0737	5	0,3685	0,2521	0,2335
0,0790	10	0,7900	0,4240	0,2355
0,2526	5	1,2630	0,4517	0,2330
0,3158	5	1,5790	0,2699	0,2350

Das Mittel der Werte von π_m unter Ausschluß der mit einem Stern bezeichneten Zahlen liefert 0,2342 Volt als minimale Überspannung.

7. Stromdichte 295 mA/cm².

Tabelle 7.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0105	10	0,1050	0,3289	*0,3280
0,0900	5	0,4500	0,3501	0,2820
0,1000	5	0,5000	0,3377	0,2825
0,2900	5	1,4500	0,3745	0,2860
0,3158	3	0,9474	0,3620	0,2850

Der Mittelwert für π_m 0,2839 Volt unter Ausschluß der mit einem Stern bezeichneten Zahl ist die minimale Überspannung.

8. Stromdichte von 347,4 mA/cm².

Tabelle 8.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0737	6	0,4422	0,3780	0,2945
0,0790	15	1,1850	0,5231	0,2925
0,0900	8	0,7200	0,4800	0,2920
0,1842	10	1,8420	0,5055	0,2950

Das Mittel der π_m -Werte, 0,2935 Volt, ist die minimale Überspannung.

9. Stromdichte von 552,6 mA/cm². Selbst wenn die Messung mit einer Stromdichte von 0,5 A. ausgeführt wird, sieht man, daß sich eine fast konstante Überspannung ergibt, wenn die zur anodischen Polarisation verwendete Elektrizitätsmenge höher als 0,3 Coulomb liegt.

Tabelle 9.

I_A	Θ_A	Q_A	π	π_m
0,0105	5	0,0525	0,4108	*0,4050
0,0684	20	1,3680	0,5722	0,3415
0,0790	6	0,4740	0,4550	0,3425
0,1737	10	1,7370	0,5608	0,3460
0,2947	5	1,4735	0,5306	0,3440

Unter Ausschluß der mit einem Stern bezeichneten Zahlen ergibt sich als Mittel von π_m 0,3435 Volt für die Überspannung.

IV. Besprechung der Versuchsergebnisse.

1. Empirische Formel für die Beziehung zwischen minimaler Überspannung und Stromdichte.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich, daß die bei verschiedenen Stromdichten erhaltenen Minimumüberspannungen abhängig sind von der bei der anodischen Polarisation aufgewendeten Elektrizitätsmenge und daß bei anodischer Polarisation mit mehr als 0,3 Coulomb/cm² einer jeden Stromdichte eine bestimmte Überspannung entspricht. Die folgende Tabelle zeigt diese Werte für die Zeit 0.

Tabelle 10.

I (m. A./cm ²)	π_m (Volt)	$\log I$	$-\log \pi_m$	π ber. (Volt)
2,1	0,0780	0,3222	1,1079	0,0799
5,3	0,1022	0,7243	0,9906	0,1012
16,8	0,1455	1,2253	0,8371	0,1357
52,6	0,1741	1,7226	0,7592	0,1815
105,2	0,2135	2,0220	0,6705	0,2164
173,7	0,2342	2,2398	0,6304	0,2459
295,0	0,2839	2,4698	0,5468	0,2814
347,4	0,2935	2,5408	0,5323	0,2934
552,6	0,3435	2,7424	0,4641	0,3302

Um festzustellen, welche Beziehung zwischen der Stromdichte I und der minimalen Überspannung π_m besteht, wurde eine Kurve gezeichnet, indem man π_m und I auf den Achsen der Koordinaten auftrug. Wie aus Fig. 4 (I) zu sehen ist, erhielt man eine hyperbelähnliche Kurve. Dann versuchte man die Formel von Tafel¹⁾ für eine Quecksilberelektrode bei Stromdichten unterhalb 0,2 A. anzuwenden, nämlich

$$\pi = a + b \log I$$

¹⁾ Z. phys. Chem. 50 (1905), 641.

und zeichnete eine Kurve mit $\log I$ und π_m als Koordinaten. In diesem Falle ergab sich die Kurve (II) derselben Figur, die beträchtlich von einer geraden Linie abweicht, so daß offenbar der Ausdruck $\pi_m = a + b \log I$ sich auf den vorliegenden Fall nicht anwenden läßt. Es wurde sodann eine Kurve mit den Koordinaten $\log I$ und $\log \pi_m$ als Koordinaten gezeichnet, wobei man eine gerade Linie

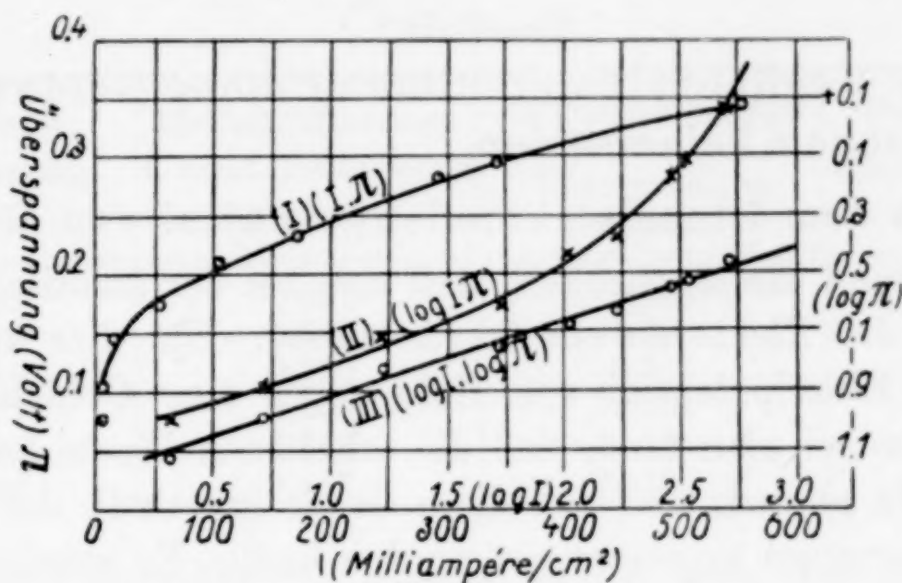


Fig. 4.

erhielt, wie die Kurve (III) derselben Figur zeigt. Man sieht also, daß die Beziehung zwischen minimaler Überspannung und Stromdichte ausgedrückt wird durch eine Gleichung der Form

$$\log \pi_m = \log \pi_0 + b \log I.$$

Wenn man diesen Ausdruck umformt, erhält man

$$\pi_m = \pi_0 I^b,$$

wo π_0 die minimale Überspannung der Goldelektrode mit I als Einheit und der Zeit gleich 0 ist, während b eine Konstante bedeutet.

Wenn wir nun 9 Gleichungen mit jeder Stromdichte hinschreiben und daraus nach bekanntem Verfahren π_0 und b berechnen, so erhält man

$$b = 0,2546$$

$$\log \pi_0 = -1,1795$$

$$\pi_0 = 0,06615 \text{ Volt}$$

Wir erhalten also als empirische Gleichung für den vorliegenden Fall

$$\pi_m = 0,06615 I^{0,2546};$$

die nach dieser Formel berechneten Werte $\pi_{\text{ber.}}$ sind in der fünften Spalte von Tabelle 10 angegeben. Man erkennt, daß sie sehr nahe bei den gemessenen Werten liegen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die minimale Überspannung einer großen Elektrode bei starkem Strom abhängig ist von der zur anodischen Polarisation verwendeten Elektrizitätsmenge und daß man oberhalb einer gewissen Menge für jede Stromdichte eine bestimmte minimale Überspannung erhält, deren Wert ausgedrückt werden kann durch eine empirische Gleichung

$$\pi_m = \pi_0 I^b.$$

2. Die Möglichkeit der Bildung eines Goldoxydes bei der anodischen Polarisation.

a) Aus dem Einzelelektrodenpotential von Gold.

Es bestand die Möglichkeit, daß sich bei der anodischen Polarisation auf der Elektrode ein Oxyd bildete. Um dies aufzuklären, wurde das Einzelpotential von Gold gegen eine Goldchloridlösung bestimmt, wobei man fand, daß die erhaltenen Werte keine großen Unterschiede zeigten, und daß diese Größe innerhalb der Versuchsfehler als konstant angenommen werden kann. Es wurde z. B. eine Goldelektrode in eine 0,03 n-Aurichloridlösung eingetaucht und dies Halbelement mit einer Kalomelelektrode mit gesättigter Kaliumchloridlösung kombiniert, worauf man die Messungen bei 30° ausführte. Man erhielt die folgenden Werte:

Tabelle 11.

Wert vor der anodischen Polarisation (Volt)	Elektrizitätsmenge f. anod. Polarisation (Coul./cm ²)	Wert nach anod. Polarisation (Volt)
0,8807	0,48	0,8790
0,8832	1,35	0,8850
0,8854	3,42	0,8848

Nun ist die minimale Überspannung größer als 0,008 Volt und geht über die vorher erwähnten Versuchsfehler hinaus. Man kann daraus schließen, daß auf der Elektrodenoberfläche durch anodische Polarisation kein Oxyd gebildet wird, und daß demnach die gemessene minimale Überspannung nicht einem Oxyd des Goldes, sondern dem Gold selbst zukommt.

b) Aus der relativen Elektrizitätsmenge bei der anodischen Polarisation und beiden Überspannungsmessungen.

Selbst wenn wir annehmen, daß sich bei der anodischen Polarisation etwas Goldoxyd bildet oder daß Sauerstoff dabei adsorbiert wird, ist die bei den Überspannungsmessungen benutzte Elektrizitäts-

menge, wie aus Tabelle 12 hervorgeht, viel größer als die Elektrizitätsmenge bei der anodischen Polarisierung, und überdies wurde die Messung während einer Wasserstoffentwicklung ausgeführt. Demnach ist die Wasserstoffentwicklung so heftig, besonders bei großen Stromdichten, daß etwa adsorbiertes Sauerstoffgas von der Elektrode entfernt oder ein etwa gebildetes Oxyd reduziert werden müßte.

Tabelle 12.

Anfängliche Überspannung (Volt)	Elektrizitätsmenge f. anod. Polarisierung (Coul./cm ²)	Elektrizitätsmenge für die Messung der Überspannung (Coul./cm ²)	Überspannung nach Polarisierung (Volt)
0,2061	0,027	0,318	0,1348
0,3680	0,790	3,156	0,2701
0,4110	0,790	6,312	0,2958
0,4517	1,265	15,633	0,3395
0,5055	1,842	20,844	0,3701
0,5608	1,437	33,156	0,4355

Aus den angeführten Gründen ergibt sich, daß die minimale Überspannung nicht die Überspannung eines Goldoxydes, sondern die des Goldes selbst ist.

V. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Überspannung festgestellt, welche auftritt, wenn ein elektrischer Strom von 1—1,3 A. durch eine Goldelektrode von 0,6 cm Durchmesser und 1 cm Länge hindurchgeht.

2. Auch in diesem Fall zeigte sich die Erscheinung einer minimalen Überspannung. Diese ist abhängig von der bei der anodischen Polarisierung verwendeten Elektrizitätsmenge. Es wurde z. B. gefunden, daß man bei einer Goldelektrode, wenn man sie mit mehr als 0,3 Coulomb/cm² anodisch polarisiert, eine bestimmte minimale Überspannung, unabhängig von der Vorgeschichte der Elektrode, erhält, die der angewandten Stromdichte entspricht.

3. Es wurde festgestellt, daß die Beziehung zwischen minimaler Überspannung und Stromdichte gut darstellbar ist durch die empirische Gleichung:

$$\pi_m = \pi_0 I^b,$$

wo b eine von dem Elektrodenmetall abhängige Konstante und π_m die minimale Überspannung bedeutet, während π_0 der minimalen Überspannung entspricht, wenn die Stromdichte I ein mA/cm² beträgt.

4. Um die Frage aufzuklären, ob die Überspannung beeinflusst wird durch ein auf der Elektrode gebildetes Oxyd oder durch daran adsorbierten Sauerstoff wurden besondere Versuche ausgeführt und zwar: a) über das Einzelpotential einer Goldelektrode, und b) über die relativen Elektrizitätsmengen bei der anodischen Polarisation und bei den Messungen der Überspannung. Auf diesem Wege wurde nachgewiesen, daß ein solcher Einfluß nicht besteht und daß die Minimumüberspannungen als Überspannungen des Goldes selbst zu betrachten sind.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, Herrn Professor KATAYAMA für seine freundliche Leitung dieser Versuche meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Tokyo (Japan), Kaiserliche Universität, Chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1927.

Über die Kristallklasse des Pentaerythrits und über das tetraedrische Kohlenstoffatom.

Von A. SCHLEEDE und A. HETTICH.

Mit 4 Figuren im Text und einer Tafel.

Wie vor kurzem in dieser Zeitschrift dargetan wurde¹⁾, muß die von MARTIN am Pentaerythrit beobachtete Hemimorphie auf nicht strukturelle, rein äußere Einflüsse zurückgeführt werden. Für die Annahme der Hauptachsenpolarität kann heute als Beleg höchstens noch die kurze Notiz bezüglich Pyroelektrizität in dem Lehrbuch von LIEBISCH²⁾ angeführt werden. Die Verfasser halten sich aber für berechtigt, die Zuverlässigkeit auch dieser Angabe in Zweifel zu ziehen; eine Nachprüfung zeigte nämlich, daß mit der KUNDT'schen Bestäubungsmethode am Pentaerythrit entweder gar keine Effekte erzielt werden, oder doch so kleine, daß irgendwelche zuverlässige Aussagen ausgeschlossen sind. Als Kristallklassen kommen — wie neulich schon zum Teil entwickelt — daher für den Pentaerythrit zunächst in Betracht: D_{4h} , D_4 , C_{4h} , V_d und S_4 . Hiervon fällt wegen des Lauediagramms fort: D_{4h} , D_4 und V_d , ferner ist durch den Nachweis der Piezoelektrizität durch GIEBE und SCHEIBE sicher ausgeschlossen: D_{4h} und C_{4h} . Es bleibt somit als wahrscheinlichste Klasse S_4 . Will man trotz fehlender Anzeichen und trotz der bekannten Konsequenzen bezüglich der Strukturdeutung dennoch eine Hauptachsenpolarität voraussetzen, so kommt als weitere allerdings überaus unwahrscheinliche Möglichkeit nur noch die Klasse C_4 in Betracht.³⁾

Die vorliegende Untersuchung diene dem Zwecke, die Symmetriestimmung des Pentaerythrits durch ein weiteres, sehr sicheres Moment zu ergänzen, nämlich durch die Feststellung des Richtungscharakters der piezoelektrischen Erregbarkeit.

¹⁾ A. SCHLEEDE u. E. SCHNEIDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 168 (1927), 313.

²⁾ TH. LIEBISCH, *Grundriß der physikal. Kristallographie*. Leipzig 1896, S. 141.

³⁾ Die andere polare Klasse C_{4v} fällt bekanntlich wegen des Lauediagramms fort.

Als geeignete Untersuchungsmethode erwies sich hierbei das Röhrenelektrometerverfahren von A. MEISSNER¹⁾, welches, im Gegensatz zu der Hochfrequenzresonanzmethode von GIEBE und SCHEIBE²⁾, die gewöhnliche, statische Aufladung bei Beanspruchung auf Druck nachzuweisen gestattet.

Dieses durch große Einfachheit ausgezeichnete MEISSNER'sche Verfahren besteht darin, daß ein auf den Kristall drückender Stift die aufgenommene piezoelektrische Ladung dem Gitter einer Elektronenröhre mitteilt, während die Unterlage, auf welcher der Kristall ruht, mit der Kathode der Röhre in leitender Verbindung steht. Man erkennt dann an der Zunahme bzw. Abnahme des Anodenstromes eine Aufladung von positivem bzw. negativem Vorzeichen.

Über die beim Pentaerythrit benutzte Versuchsanordnung ist weiter zu bemerken: Die untersuchten Kristalle wurden mit Woodmetall in Detektornäpfchen eingeschmolzen oder, was noch besser ist, mit wenig Picein auf einen Messingblock aufgeklebt. Der Druckstift, eine 3 mm starke Messingschraube mit abgerundetem Ende, war an einem isolierenden Handgriff (Siegelack) befestigt. Als Galvanometer zur Beobachtung des Anodenstromes dienten anfangs verschiedene Meßinstrumente von der Empfindlichkeit 10^{-6} bis 10^{-7} Amp. Diese verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit machte jedoch eine so starke Druckbeanspruchung des Materials notwendig, daß bei der ausgezeichneten Spaltbarkeit desselben allzu häufig eine Zertrümmerung eintrat. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurde zunächst ein empfindlicheres Messinstrument (Spiegelgalvanometer mit Fernrohrablesung), später eine Widerstandsverstärkung in Anwendung gebracht.³⁾

Der erste mit der MEISSNER'schen Versuchsanordnung untersuchte Pentaerythritkristall war ein gut trockener, klarer und einschlußfreier Pyramidenstumpf, der durch Abspaltung von einem

¹⁾ A. MEISSNER, *Phys. Z.* 28 (1927), 621.

²⁾ A. GIEBE u. E. SCHEIBE, *Z. f. Phys.* 33 (1925), 760. — Bei der von GIEBE und SCHEIBE angegebenen Verwendung regellos gelagerter Kristallsplitter besteht prinzipiell keine Möglichkeit zur Einzeluntersuchung bestimmter Richtungen, vgl. A. HETTICH u. A. SCHLEEDE, *Z. f. Phys.* 46 (1927), 147; aber auch selbst bei Einzelkristallen in Plattenform scheint nach neueren Versuchen der Verfasser die Ermittlung von Richtungseigenschaften im allgemeinen nicht durchführbar zu sein.

³⁾ Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung soll in einem zusammenfassenden Artikel über die piezoelektrischen Methoden in der *Ztschr. f. Physik* zurückgekommen werden.

größeren Kristall gewonnen war. Es wurden an ihm folgende Beobachtungen erhalten (vgl. Fig. 1a):

1. Druck auf die Pyramidenflächen zur Seite der langen Kanten der abstumpfenden Basisfläche gab starke positive Aufladung.

2. Druck auf die Pyramidenflächen zur Seite der kurzen Basiskanten gab starke negative Aufladung.

3. Druck auf die abstumpfende Basisfläche gab bei geeigneter, und zwar senkrechter Einstellung der Druckrichtung keinen Effekt.¹⁾ Beim Hin- und Herneigen des Druckstiftes war ein Schwanken des Anodenstromes zu beobachten.

4. Wurden andere Stellen der untersuchten Flächen als Angriffspunkte für den Druck gewählt, so änderte sich nichts an dem Ergebnis.

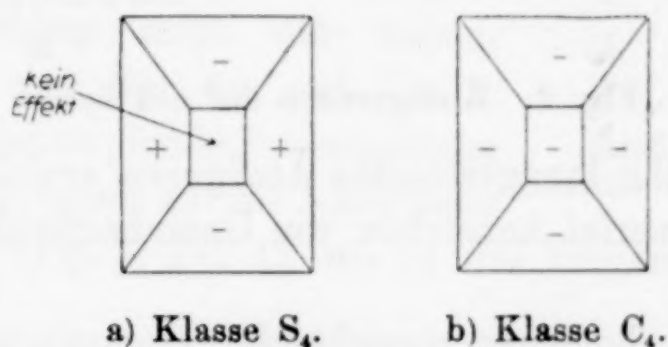


Fig. 1.

Disphenoidische und pyramidale Anordnung der piezoelektrischen Aufladungen. Blick von oben auf die c-Fläche.

Die letzte Feststellung spricht sehr dafür, daß es sich um einen einheitlichen Kristall handelt. Die genannten Beobachtungen, die an weiteren ähnlich aussehenden Exemplaren bestätigt werden konnten, decken eine paarweise Verschiedenheit der „Pyramiden“-Flächen, d. h. eine disphenoidische Symmetrie auf. Bei Vorhandensein pyramidaler Symmetrie müßte die in Fig. 1b veranschaulichte Verteilung statthaben.

Bei anderen nicht so homogen aussehenden Stücken jedoch wurde ein abweichendes Verhalten festgestellt; vor allem konnte man hierbei regelmäßig beobachten, daß Pyramidenflächen vorhanden waren, auf denen Gebiete mit negativem und positivem Aufladungseffekt scharf aneinandergrenzten. In weiteren Fällen fanden sich verschiedenerlei unregelmäßige Effekte, deren Zustandekommen im einzelnen verschiedenartigen Deutungsversuchen Raum ließ. Es lag nahe, diese ganzen Unregelmäßigkeiten und besonders die genannte Erscheinung einer scharfen Grenze auf Zwillings-

¹⁾ Es darf allerdings nicht in unmittelbarer Nähe der Kante gedrückt werden.

bildungen zurückzuführen. Zur Prüfung dieser Annahme wurden Ätzversuche angestellt.

Es wurden zunächst Spaltplatten der oben erwähnten länglich-rechteckigen, gut homogenen Kristallstücke geätzt. Hierbei wurden auf (001) mit Methylalkohol Streifungen erhalten, auf der Gegenfläche dasselbe, aber um 90° gedreht. Mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Methylalkohol und Aceton wurden später auch

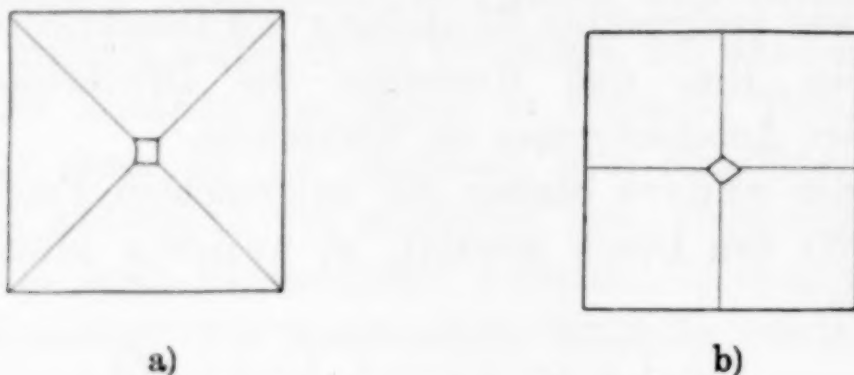


Fig. 2. Korngrenzen auf c-Flächen.

entsprechende sehr langgestreckte Ätzfiguren erzielt. Betont sei besonders, daß keinerlei Anzeichen von Uneinheitlichkeit zu entdecken waren.¹⁾

Die weniger homogen aussehenden Exemplare erwiesen sich als aus Subindividuen zusammengesetzt. Auf der Basis erhält man

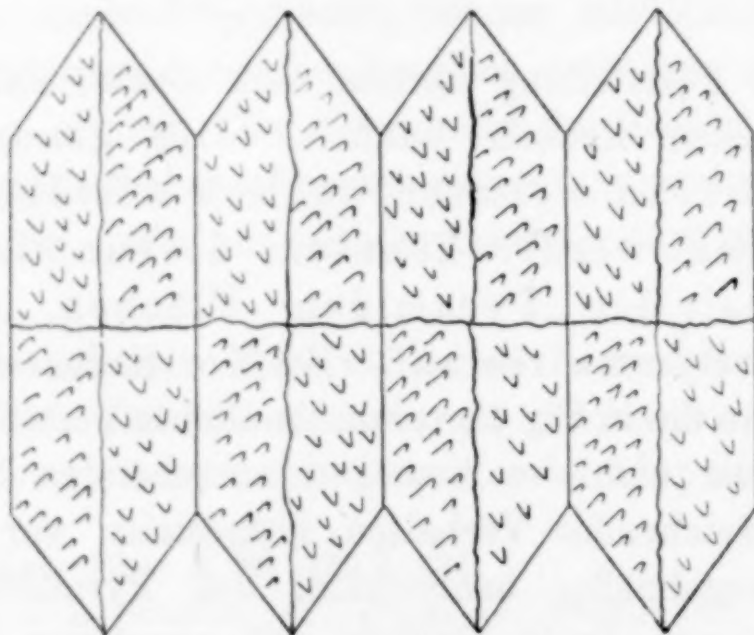


Fig. 4. Ätzfiguren und Felderteilung auf den vier Prismenflächen (schematisch). Vgl. dazu Fig. 2b.

Felder mit verschieden gestellten Ätzfiguren, besonders regelmäßig bei Kristallen von vollkommen quadratischem Habitus (Fig. 2a). Die oben genannten piezoelektrisch feststellbaren Grenzen finden sich im Ätzbild wieder. Quadratische Stücke, die statt aus Pyra-

¹⁾ Diese Kristallstücke erwiesen sich als optisch homogen und einachsigt.

miden aus Prismen herausgespalten sind, geben, wie zu erwarten, ein um 45° verdrehtes Ätzbild (Fig. 2b). Die Grenzen zwischen den einzelnen Subindividuen können besonders gut — als scharfe Linien — sichtbar gemacht werden durch Ätzen mit verdünnter Essigsäure, oder noch besser mit konzentrierter Natronlauge (Fig. 3, Taf. 1).

Über das Wechseln der Orientierung im Kristall nach der c -Richtung gibt Aufschluß die Ätzung der Prismenflächen mit Methylalkohol. Eine schematische Übersicht gibt Fig. 4. Die Grenze zwischen zwei Subindividuen unter stärkerer Vergrößerung zeigt Fig. 5, Taf. 1. Die Stellung der Ätzfiguren zu beiden Seiten einer Prismenkante bei Vorhandensein unregelmäßiger Kornbildung zeigt die nebenstehende Fig. 6 und Fig. 6a auf Taf. 1. Die diese Kante abstumpfende Prismenfläche 2. Stellung zeigt in bezug auf die c -Richtung unpolare Figuren (Fig. 7, Taf. 1), wie in der früheren Arbeit bereits mitgeteilt wurde.

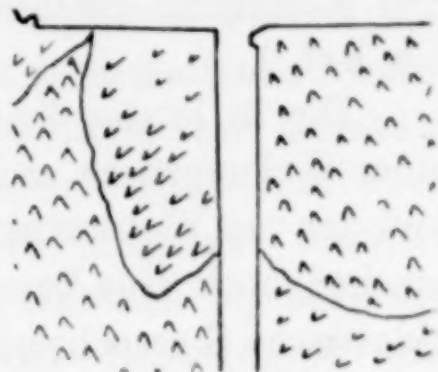


Fig. 6.

Ätzfiguren zu beiden
Seiten einer Prismenkante.

Diese Ätzbilder sind bereits ein selbständiger eindeutiger Beweis, daß die Symmetrie des Pentaerythrits S_4 ist. Die gewöhnlichen, inhomogenen Pentaerythritkristalle sind stets zusammengesetzt, und zwar meist aus vier oder acht größeren Einzelindividuen und kleineren Einsprengungen; die einzelnen Teile unterscheiden sich hierbei voneinander durch eine Drehung um 90° in bezug auf die c -Achse.¹⁾ Die oben beschriebenen homogen aussehenden Stücke mit disphenoidischem Habitus dagegen sind nicht nur nach den piezoelektrischen Befunden, sondern auch nach dem Ätzbild einheitlich.

Die piezoelektrische Methode von MEISSNER wurde weiter auch an Substanzen von bekannter Symmetrie erprobt, nämlich an Rohrzucker, Weinsäure, Asparagin und Natriumchlorat. Die dort erhaltenen Effekte stimmten vollständig mit den der Symmetrie nach zu erwartenden überein und erwiesen sich als unabhängig von Wachstumsverzerrungen. Über fernere Einzelheiten und den Ausbau der Methode wird an anderer Stelle berichtet werden.²⁾

¹⁾ Kleinere unregelmäßige Orientierungsstörungen gehen ferner aus dem Lauediagramm hervor.

²⁾ Ztschr. f. Physik.

Für den Pentaerythrit ist nunmehr, da seine Zugehörigkeit zum tetragonalen System als sichergestellt gelten muß, die disphenoidische Symmetrie S_4 eindeutig nachgewiesen. Der Pentaerythrit ist also sicher kein Argument mehr für das wirkliche Vorkommen pyramidenförmig gebauter Methanderivate, sondern muß vielmehr in Zukunft betrachtet werden als das schönste natürliche Anschauungsbeispiel für die Zuverlässigkeit des bereits auf soviel Erfahrung gestützten Kohlenstoffmodells von VAN'T HOFF und LE BEL.¹⁾

Die in letzter Zeit aufgekommenen Mißverständnisse bezüglich eines Widerspruchs zwischen dem VAN'T HOFF'schen Tetraedermodell und der von WEISSENBERG entwickelten „geometrischen Stereochemie“ machen noch eine kurze, hier anschließende Betrachtung nötig. Die „klassische Stereochemie“ sagt aus, daß die vier von einem Kohlenstoffatom ausgehenden Valenzen in denjenigen räumlichen Winkeln ausgerichtet sind, die zu erhalten sind, wenn man vom Schwerpunkt eines regulären Tetraeders vier Strahlen nach dessen Ecken zieht; es ist dagegen ein Irrtum, wenn neuerdings behauptet wird, die VAN'T HOFF'sche Theorie verbiete jede, von der regulären Hemiedrie T_d abweichende Symmetrie des Moleküls; es besteht vielmehr Freiheit für alle Symmetrien, sofern diese eben mit Hilfe des tetraedrischen Kohlenstoffatoms aufgebaut werden können. Geringere Abweichungen von der regulärtetraedrischen Valenzanordnung waren von der klassischen Stereochemie durchaus vorgesehen; derartige Vorstellungen haben bekanntlich in der Spannungstheorie von BAEYER eine Rolle gespielt.²⁾ Endlich stehen selbst für den Fall vier gleichwertiger Liganden ($C\alpha_4$) Molekülsymmetrien wie S_4 , V_d und V nicht im Widerspruch mit der klassischen Stereochemie, solange sich der Nachweis nur auf den kristallisierten Zustand erstreckt. Für den gasförmigen, flüssigen und gelösten Zustand folgt dagegen wegen der freien Drehbarkeit, z. B. der Liganden $—CH_2OH$, die regulärtetraedrische Durchschnittssymmetrie T_d .³⁾

¹⁾ Es ist anzunehmen, daß auch alle nahen Derivate des Pentaerythrits tetraedrisch gebaut sind. (Vgl. die Diskussion der Struktur des Pentaerythrit-Tetraacetats und Tetranitrats durch A. GERSTÄCKER, H. MÖLLER und A. REIS, *Ztschr. f. Krist.* **66** (1928), 355.

²⁾ Beim Pentaerythrit scheint übrigens das nahezu kubische Achsenverhältnis auf eine nur geringe Abweichung von dem regulärtetraedrischen Idealbild hinzuweisen.

³⁾ Vgl. F. RICHTER, *Naturwiss.* **14** (1926), 889. Es muß allerdings bemerkt werden, daß an verschiedenen Substanzen des Methantypus von EBERT und

Während nun die VAN'T HOFF'sche Theorie eine letzten Endes atomphysikalisch gedachte Einschränkung und Vereinfachung geometrischer Möglichkeiten ist, stellt die geometrische Stereochemie von K. WEISSENBERG eine zunächst rein geometrische Systematik aller im kristallisierten Zustand denkbaren Möglichkeiten dar. Im kristallisierten Zustand ist die kristallographische Symmetriellehre auch auf das einzelne Molekül anwendbar. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich aus der Kenntnis der chemischen Formel des Moleküls und der Zähligkeit der in dem Molekül enthaltenen Atome oder Radikale eine Anzahl denkbarer Symmetrien des Moleküls herleiten.¹⁾ Aus Molekülen bestimmter Symmetrie kann nun aber nur eine beschränkte Anzahl von Raumgittern aufgebaut werden: Für jede der zugelassenen Molekülsymmetrien läßt sich angeben, wie die Substanz kristallisieren wird, d. h. welche Raumgruppe und welche Anzahl von Molekülen im Elementarkörper zu erwarten ist, wenn die Moleküle ohne Polymerisation in den kristallisierten Zustand übergehen.²⁾

Für Moleküle vom Methantypus läßt die geometrische Stereochemie tetraederähnliche, plane und pyramidale Konfigurationen zu.³⁾ Die tetraederähnlichen Konfigurationen würden im Einklang mit der klassischen Stereochemie stehen, die planen und die pyramidalen Konfigurationen dagegen nicht. Die von uns für den Pentaerythrit nachgewiesene Kristallsymmetrie S_4 und die daraus folgende tetraederähnliche (disphenoidische) Molekülsymmetrie S_4 steht im Einklang sowohl mit der klassischen Stereochemie als auch mit der geometrischen Stereochemie WEISSENBERG's, was bei der allgemeinen Fassung der geometrischen Stereochemie an sich selbstverständlich ist. Für den Pentaerythrit ist damit der Widerspruch zwischen der klassischen und der geometrischen Stereochemie beseitigt. Es bleibt die Frage zu erörtern, ob sich unter Zuhilfenahme bestimmter Annahmen über die Symmetrie der Atome ein Ausbau der geometrischen Stereochemie erreichen läßt derart, daß eine Beschränkung der zunächst vorhandenen Möglichkeiten erreicht wird.

VON HARTEL molekulare Dipoleffekte festgestellt wurden. [L. EBERT und H. VON HARTEL, vorläufige Mitteilung, *Naturwiss.* 15 (1927), 669.] Unter diesen Substanzen befindet sich jedoch nicht der Pentaerythrit, wie infolge eines Mißverständnisses angenommen wurde.

¹⁾ K. WEISSENBERG, *Z. Krist.* 62 (1925), 52, Tabelle 5.

²⁾ K. WEISSENBERG, *Z. Krist.* 62 (1925), 13, Tabelle 4.

³⁾ K. WEISSENBERG, *Ber.* 59 (1926), 1537.

Die piezoelektrischen Versuche wurden zum Teil in dem Laboratorium von A. MEISSNER ausgeführt. Die Verfasser sind daher Herrn Dr. MEISSNER zu großem Dank verpflichtet. Die Verfasser danken ferner Herrn Prof. GROSS für wertvolle Ratschläge im Verlauf der Untersuchung, Herrn Dr. LÜBCKE (SIEMENS) für die Überlassung einer Doppelgitterröhre und der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Unterstützung mit Apparaten.

Zusammenfassung.

Durch das Röhrenelektrometerverfahren von A. MEISSNER zum Nachweis piezoelektrischer Aufladungen und durch Ätzversuche mit Methylalkohol wurde die Zugehörigkeit des Pentaerythrits zur Symmetrieklasse S_4 nunmehr eindeutig nachgewiesen. Das Pentaerythritmolekül ist also nicht pyramidal, sondern tetraedrisch gebaut und steht durchaus im Einklang mit der klassischen Stereochemie von VAN'T HOFF und LE BEL. Damit erweist sich aber der einzige experimentelle Anhalt für das tatsächliche Vorkommen eines von der geometrischen Stereochemie vorgesehenen, pyramidal gebauten Moleküls vom Methantypus als Irrtum. Es ist anzunehmen, daß die allgemein gehaltene geometrische Betrachtungsweise von K. WEISSENBERG eine Einschränkung wird erfahren müssen.

Nachschrift bei der Korrektur.

Inzwischen erschienene, von anderer Seite ausgeführte Arbeiten führten auf Grund von Lösungs- und Wachstumsversuchen [A. NEHMITS, *Z. Krist.* 66 (1928), 408] und Ätzversuchen [H. SEIFERT, *Sitzgs.-Ber. Preuß. Akad.* 34 (1927), 289] ebenfalls zur Klasse S_4 .

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1928.

Gleichgewichte von Sulfiden und Silicaten im Schmelzfluß.

Von WILHELM JANDER und KURT ROTHSCILD.

Mit 5 Figuren im Text.

Die Halbedelmetalle, wie z. B. Kupfer, Nickel, Kobalt und Blei kommen in der Natur zum allergrößten Teil vermischt mit Eisensulfid vor. Die Technik hat zur Aufgabe aus diesen Sulfidgemischen die wertvollen Elemente rein darzustellen. Das geschieht in der Weise, daß die Sulfide zum Teil geröstet werden, so daß ein Gemisch von Sulfiden und Oxyden entsteht. Diesem Gemisch werden dann Schlackenmittel zugesetzt und hierauf geschmolzen, wobei die Oxyde sich mit der Kieselsäure der Schlacke verbinden. Die Sulfide und Silicate mischen sich im Schmelzfluß so gut wie gar nicht miteinander. Dabei lagert sich die spezifisch leichtere Schlacke ($d = 3-4$) über die schwerere Sulfidschicht ($d = 4-5,6$), so daß eine leichte Trennung möglich ist. Zwischen den beiden getrennten Schichten stellt sich ein Gleichgewicht in der Weise ein, daß alle Metalle in bestimmten Verhältnissen sowohl in der Sulfidschicht wie in der Silicatschicht vorhanden sind.

Nun liegen die Verhältnisse hier so, daß das Eisen zum größten Teil in die Schlacke wandert, während die edleren Elemente wie Kupfer, Nickel, Blei größtenteils in der Sulfidschicht verbleiben. Dieser Prozeß geht aber nicht quantitativ vor sich. Sobald nämlich der Prozentgehalt des Eisens in der Sulfidschicht auf einen gewissen Betrag gesunken ist, geht auch das edlere Element in nicht zu vernachlässigender Menge in die Silicatschicht hinein.

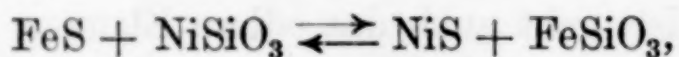
Aus diesen Gründen ist die technische Darstellung dieser Metalle ziemlich kompliziert. Beim Kupferstein ($x \text{ Cu}_2\text{FeS}_2 + y \text{ FeS}$) z. B. wird bis zu einem gewissen Prozentgehalt an Schwefel abgeröstet. Die Menge des abgerösteten Schwefels richtet sich dabei nach der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Alsdann wird das erstmal mit Quarz und Ton verschlackt, bis die Sulfidschicht nicht über 40–50% Kupfer und etwa 20% Eisen enthält. Hierauf wird die Schlacke vom Stein getrennt und dieser Rohstein nochmals mit Zusätzen verschmolzen. Bei der zweiten Verschlackung geht viel

Kupfer mit in die Silicatschicht, die dann bei einem frischen Ausschmelzen als Zusatz zur ersten Schlacke wieder verwandt werden muß, um größere Metallverluste zu vermeiden.

Eine Erforschung dieses Gebietes ist bisher nur von rein technischen Gesichtspunkten aus durchgeführt worden. Näheres über die hier auftretenden Gleichgewichte zwischen den Metallen in der Sulfid- und Silicatschicht liegt in keiner Weise vor. Es dürfte daher von Interesse sein, Untersuchungen quantitativer Art hierüber anzustellen. Zugleich werden uns solche Untersuchungen Aufschluß geben können, wie die Bindungsverhältnisse bei hohen Temperaturen liegen. Es ergibt sich hierbei die Frage, ob man solche Gleichgewichte aus den Bildungswärmen der einzelnen Verbindungen der Größenordnung nach berechnen kann, oder ob die Verhältnisse durch die spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen sich so verändern, daß die Umsetzungswärmen völlig anders werden. Dann würde natürlich auch die Lage der Gleichgewichte eine ganz andere sein, wie man aus der Berechnung erwartet hätte. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, stimmen die gefundenen Gleichgewichte mit denen aus der Wärmetönung errechneten, nur in den allerwenigsten Fällen überein, so daß irgendwelche Berechnungen ohne genaue Kenntnis der spezifischen Wärmen und der Schmelzwärmen unstatthaft sind. Nur der Versuch kann hier entscheiden.

Theoretischer Teil.

Um die hier waltenden Verhältnisse zu studieren und möglichst einfach zu gestalten, sind wir in der Weise vorgegangen, daß reine Sulfide mit reinen Silicaten eines anderen Metalls verschmolzen wurden; z. B. Eisensulfid mit Nickelsilicat. Dabei geht folgende Reaktion vor sich:



wobei sich ein Gleichgewicht zwischen der Sulfidschicht einerseits und der Silicatschicht andererseits einstellt.

Wenn wir dabei annehmen, daß sämtliche Stoffe einen gewissen Dampfdruck besitzen, können wir das Massenwirkungsgesetz auf die Dampfphase anwenden, so daß

$$\frac{P_{\text{FeS}} \cdot P_{\text{NiSiO}_3}}{P_{\text{NiS}} \cdot P_{\text{FeSiO}_3}} = K$$

wird. Nehmen wir nun in erster Annäherung weiterhin an, daß der Dampfdruck von der molaren Konzentration gradlinig abhängt,

so können wir auch das Massenwirkungsgesetz auf unser flüssiges System anwenden. Es folgt

$$K' = \frac{[\text{Fe}_{\text{su}}] \cdot [\text{Ni}_{\text{sl}}]}{[\text{Ni}_{\text{su}}] \cdot [\text{Fe}_{\text{sl}}]}$$

wobei $[\text{Fe}_{\text{su}}]$ und $[\text{Ni}_{\text{su}}]$ die molaren Konzentrationen in der Sulfidschicht, $[\text{Fe}_{\text{sl}}]$ und $[\text{Ni}_{\text{sl}}]$ die entsprechenden in der Silicatschicht bedeuten.

Nun konnte aber LORENZ¹⁾ bei seinen Untersuchungen über „Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß“ feststellen, daß die Übertragung des Massenwirkungsgesetzes auf solche kondensierte Systeme nicht ohne weiteres angängig ist. Auf Grund der Theorien von VAN LAAR²⁾ über Dampfspannungen in binären Gemischen, die auf der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung fußen, konnte LORENZ folgende Gleichung an Stelle des Massenwirkungsgesetzes aufstellen.

$$\log \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = \log K + \beta \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - \beta' \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r}}{(1+r'y)^2}$$

dabei bedeuten x und $1-x$ die Molenbrüche in der einen Phase; y und $1-y$ die Molenbrüche in der anderen Phase; K die Konstante des Massenwirkungsgesetzes; r und r' sind Konstanten, die jedem System eigentümlich sind, und die sich aus den Schmelzpunktsvolumina berechnen lassen. β und β' können theoretisch aus den VAN DER WAALS'schen Konstanten a bestimmt werden; wegen der Unkenntnis der Konstanten a sind diese jedoch nur aus dem Versuch abzuleiten. Diese Gleichung gibt die Gleichgewichte kondensierter Systeme befriedigend wieder.

Auch wir konnten feststellen, daß das Massenwirkungsgesetz in der alten Form bei unseren kondensierten Systemen nicht anwendbar ist. Da es jedoch uns nur darauf ankam, einen Überblick über die zwischen Sulfid- und Silicatschicht obwaltenden Umstände zu gewinnen, und dafür die von LORENZ aufgestellte Gleichung zu kompliziert erscheint, haben wir versucht, sie in eine vereinfachte Form zu bringen. Die LORENZ'sche Formel kann folgendermaßen geschrieben werden:

¹⁾ LORENZ und Mitarbeiter, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 247; **134** (1924), 105; **137** (1924), 204; **138** (1924), 285; **150** (1926), 99, 343; **152** (1926), 314; **153** (1926), 285; *Lieb. Ann.* **453** (1927), 338; LORENZ u. VAN LAAR, *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* **145** (1925), 233.

²⁾ J. J. VAN LAAR, *Z. phys. Chem.* **72** (1910), 723.

$$K = C \cdot e^u,$$

wobei

$$u = \beta' \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r}}{(1+r'y)^2} - \beta \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2}$$

wird. Ersetzen wir ebenso wie LORENZ $\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}$ durch C und weiterhin in erster Annäherung für $u = a \cdot C$, so erhalten wir

$$K = C \cdot e^{a \cdot C}.$$

Lösen wir die e -Funktion als Reihe auf und berücksichtigen nur die beiden ersten Glieder, so folgt

$$K = C (1 + a C \dots)$$

$$K = C + a C^2.$$

Daß diese Näherungsgleichung genügend mit den Versuchen übereinstimmt, zeigen die folgenden Tabellen, die den LORENZ'schen Untersuchungen auszugsweise entnommen sind. In der ersten Kolumne befinden sich die nach dem alten Massenwirkungsgesetz berechneten Konstanten C , in der zweiten die von LORENZ mit Hilfe seines abgeänderten Massenwirkungsgesetzes gefundenen Konstanten und in der letzten die nach unserer Gleichung bestimmten.

Tabelle 1.¹⁾

Pb + CdCl ₂ \rightleftharpoons Cd + PbCl ₂		
C	K nach LORENZ	$K = C + aC^2$ $a = -0,012$
52,44	2,14	19,64
47,25	2,21	20,49
42,98	2,07	20,78
38,99	2,08	20,70
36,00	2,10	20,43

Tabelle 2.²⁾

2Tl + CdCl ₂ \rightleftharpoons Cd + Tl ₂ Cl ₂		
C	K nach LORENZ	$K = C + aC^2$ $a = -8,98$
0,0399	0,050	0,0225
0,0482	0,050	0,0285
0,0627	0,052	0,0383
0,0785	0,050	0,0498
0,1118	0,049	0,0198

Tabelle 3.³⁾

Sn + PbCl ₂ \rightleftharpoons Pb + SnCl ₂		
C	K nach LORENZ	$K = C + aC^2$ $a = -2,37$
0,277	0,62	0,092
0,250	0,63	0,100
0,220	0,63	0,104
0,184	0,59	0,103
0,144	0,51	0,094

¹⁾ LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 288.

²⁾ LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 289.

³⁾ LORENZ, FRÄNKEL u. GANZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 285.

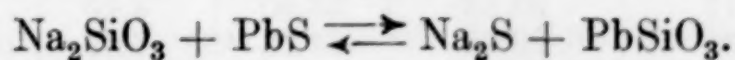
Experimenteller Teil.**Die Methodik.**

Zur Erzeugung der Schmelztemperatur für die niedriger schmelzenden Sulfide und Silicate wurden einfache Chrom-Nickel-Widerstandsöfen angewandt, womit Temperaturen bis 1200° erreicht werden konnten. Für die höher schmelzenden Systeme wurde entweder ein HERAEUS-Molybdänofen bis zu Temperaturen von 1400° oder ein Kohlerohr-Kurzschlußofen nach TAMMANN für Temperaturen bis 2000° verwendet.

Nach mannigfachen Versuchen konnte festgestellt werden, daß Graphit das einzig geeignete Tiegelmaterial ist. Platintiegel fallen sowohl ihrer Kostbarkeit, als auch ihrer Angreifbarkeit durch die Sulfide wegen von vornherein aus. Auch Magnesia-, Porzellan- oder Quarztiegel konnten ihrer Beteiligung an der Reaktion wegen nicht in Betracht kommen. Die zuerst befürchtete Reduktion der Metallsilicate zu Metall durch den Graphit des Tiegels war so gering, daß nur in den seltensten Fällen eine dritte Metallschicht auftrat.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß der leere Tiegel zuerst auf eine Temperatur gebracht wurde, die über dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Komponente lag. So gelang es, die in kleinen Mengen zugeführten Gemische schnell zum Schmelzen zu bringen und eine Verstopfung des kälteren Teils des Tiegels zu verhindern. Nachdem alles geschmolzen war, rührte man mit Hilfe eines Magnesiastäbchens dauernd um, bis Gleichgewicht eingetreten war. Dann ließ man die Schmelze bei gleicher Temperatur eine gewisse Zeit absitzen, wobei die Trennung in Sulfid- und Silicateschicht eintrat. Die beiden Schichten ließen sich nach dem Abkühlen und Zerschlagen des Tiegels leicht trennen und fielen schon beim leichten Anschlagen auseinander.

Die jeweils herrschende Temperatur wurde durch ein Thermoelement festgestellt. Da diese Gleichgewichte sehr wenig von der Temperatur abhängen, kam es auf eine genaue Temperaturkonstanz nicht an.¹⁾ Zur Ausschaltung irgendwelcher Einflüsse der Atmosphäre wurde im Stickstoffstrom gearbeitet.

Das System

Um zunächst festzustellen, ob ein Gleichgewicht in meßbarer Zeit sich einstellt, wurde eine Versuchsreihe angesetzt, bei der

¹⁾ LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 131 (1923), 253.

bei gleichbleibenden Mengen lediglich die Rührdauer geändert wurde.

Nach Beendigung des Versuchs resultierte eine Schmelze aus zwei leicht trennbaren Schichten, eine weiche körnige Sulfidschicht und eine harte glasige Silicatschicht. Analytisch wurde Blei als Bleisulfat, Natrium als Natriumchlorid bestimmt. Der Schwefel der Silicatschicht wurde durch Säure als Schwefelwasserstoff ausgetrieben, in Bleiacetat geleitet und dort als Bleisulfid gefällt und bestimmt.

Die gefundenen Daten finden sich in Tabelle 4, während Tabelle 5 die sich ergebenden Molprocente enthält, wobei in beiden Schichten $\text{Na} + \text{Pb} = 100$ gesetzt wurde. Wie die letztere zeigt, hatte sich das Gleichgewicht nach 25–30 Minuten eingestellt.

Die Tabelle lehrt weiterhin, daß die gefundenen Natriumwerte in der Sulfidschicht außerordentlich klein waren. Dadurch fallen die eintretenden Analysenfehler so stark ins Gewicht, daß eine genauere Untersuchung des Systems unmöglich gemacht wird. Man kann nur aussagen, daß das Gleichgewicht fast vollständig nach links verschoben ist.

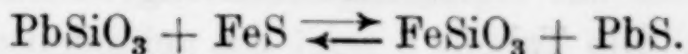
Tabelle 4.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{PbSiO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \quad \begin{matrix} \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 4 \text{ g} \\ \text{Pb} = 8 \text{ g} \end{matrix}$								
Rühr- dauer Min.	Sulfidschicht			Silicatschicht				errechnet Na ₂ O Na Proz.
	SiO ₂ Proz.	Pb Proz.	Na Proz.	S Proz.	SiO ₂ Proz.	Pb Proz.		
5	0,65	95,1	0,23	0,21	60,6	2,62	36,6	13,5
10	0,91	84,7	0,26	0,25	63,8	3,97	32,0	11,8
15	1,48	95,4	0,30	0,32	57,9	5,05	36,7	13,6
20	1,03	95,9	0,39	0,48	58,8	5,16	36,6	13,3
25	1,39	95,6	0,59	0,63	62,7	6,10	30,6	11,3
30	1,40	95,5	0,59	0,59	55,4	6,40	37,6	11,9
40	1,39	96,1	0,56	0,60	60,2	6,00	33,2	12,3

Tabelle 5.

Rührdauer Min.	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[\text{Na}_{\text{Su}}] \cdot [\text{Pb}_{\text{Si}}]}{[\text{Pb}_{\text{Su}}] \cdot [\text{Na}_{\text{Si}}]}$
	Na Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.	Na Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.	
5	0,17	99,83	95,90	4,10	13420
10	1,38	98,62	93,08	6,92	983
15	1,16	98,84	92,38	7,62	1033
20	1,80	98,20	92,00	8,00	629
25	2,69	97,31	89,33	10,67	302
30	2,70	97,30	89,30	10,70	301
40	2,57	97,43	90,22	9,78	284

Das System



Bei diesem System wurde zunächst auch festgestellt, nach welcher Zeit das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Ausgegangen wurde von bestimmten Gemischen Bleioxyd-Kieselsäureanhydrid und Eisensulfid und sonst in derselben Weise verfahren wie bei dem vorigen System. Hier trat nach 20 Minuten Rührzeit außer der Silicat- und Sulfidschicht noch eine Metallschicht auf, hervorgerufen durch teilweise Reduktion durch den Graphit. Sie bestand aus fast reinem Blei.

Analytisch wurde Blei als Bleisulfat und Eisenoxyd oxydimetrisch mit n/10-Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Die Arbeitstemperatur lag bei 1400°.

Die Tabelle 6 gibt die Analysenwerte, die Tabelle 7 die Molprozentage wieder. Es ist daraus zu ersehen, daß Gleichgewicht nach 25 Minuten erreicht ist.

Tabelle 6.

$\text{PbSiO}_3 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{PbS}$									
Rühr- dauer Min.	PbSiO_3 in g	FeS in g	Sulfidschicht			Silicatschicht			
			SiO_2 Proz.	Fe Proz.	Pb Proz.	SiO_2 Proz.	Fe Proz.	Pb Proz.	S Proz.
10	5	8	4,78	28,9	54,90	32,95	36,00	21,34	10,48
15	5	8	4,30	31,1	60,80	34,82	39,40	12,35	6,95
25	5	8	1,74	45,0	30,26	48,90	28,82	8,01	8,43
30	5	8	1,72	48,7	32,46	49,40	28,26	7,80	9,07
40	5	8	1,70	47,9	31,90	50,10	28,10	7,90	8,15

Tabelle 7.

Rührdauer Min.	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[\text{Pb}_{\text{su}}] \cdot [\text{Fe}_{\text{si}}]}{[\text{Fe}_{\text{su}}] \cdot [\text{Pb}_{\text{si}}]}$
	Fe Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.	Fe Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.	
10	66,10	33,90	90,60	9,40	4,85
15	65,60	34,40	92,10	7,90	6,10
25	84,80	15,20	93,01	6,99	2,39
30	84,84	15,16	93,02	6,98	2,39
40	84,85	15,15	93,01	6,99	2,39

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Absitzzeit ermittelt, wobei an den Schwefelwerten in der Silicatschicht festgestellt wurde, daß erst nach 25 Minuten Absitzzeit eine vollständige Trennung der Sulfide und Silicate eingetreten war. Aus den beiden Versuchsreihen ergibt sich demnach als Arbeitsmethode 30 Minuten Rührdauer und 25 Minuten Absitzzeit.

Es konnte nun zur eigentlichen Gleichgewichtsbestimmung geschritten werden. Die Tabelle 8 zeigt die gefundenen Analysenwerte und die Tabelle 9 die daraus abgeleiteten Molprozente.

Tabelle 8.

Rührzeit = 30 Min. $\text{PbSiO}_3 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{PbS}$ $T = 1400^\circ$
Absitzzeit = 25 Min.

			Sulfidschicht			Silicatschicht			
	FeS in g	PbSiO ₃ in g	SiO ₂ Proz.	Fe Proz.	Pb Proz.	SiO ₂ Proz.	Fe Proz.	Pb Proz.	S Proz.
1.	9	5	2,42	53,7	29,3	52,7	33,92	7,20	4,4
2.	8	5	1,68	49,6	30,9	50,2	28,40	7,60	5,2
3.	7	5	1,38	41,3	33,8	46,8	26,60	10,10	4,7
4.	6	5	2,01	37,0	34,9	45,4	25,50	12,47	4,6
5.	5	5	2,90	26,9	37,0	43,9	24,88	16,49	4,3
6.	4	5	4,10	18,9	41,6	41,8	22,53	19,20	4,1

Tabelle 9.

	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[\text{Fe}_{\text{Si}}] \cdot [\text{Pb}_{\text{Su}}]}{[\text{Pb}_{\text{Si}}] \cdot [\text{Fe}_{\text{Su}}]}$	K $a = -0,22$
	Fe Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.	Fe Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.		
1.	87,18	12,82	94,61	5,39	2,58	1,11
2.	85,64	14,36	93,29	6,71	2,34	1,13
3.	81,91	18,09	90,11	9,89	2,02	1,12
4.	79,72	20,28	88,36	11,64	1,94	1,11
5.	73,40	26,60	84,84	15,16	2,05	1,12
6.	62,75	37,25	81,31	18,69	2,57	1,12



Fig. 1.

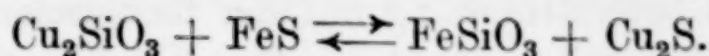
Aus der Fig. 1, in der die Molprozente der Sulfidschicht in Abhängigkeit von den Molprozenten in der Silicatschicht aufgetragen sind, ist zu ersehen, daß die gefundenen Werte auf einer einheitlichen Kurve liegen.

Die Berechnung des Gleichgewichts erfolgte durch die Gleichung

$$K = C + a C^2,$$

wobei $a = -0,22$ war. Wie die letzte Kolumne der Tabelle 9 zeigt, ist eine gute Übereinstimmung der Konstanten vorhanden.

Das System



Als nächstes System wurde das technisch wichtige Paar Kupfer-Eisen untersucht. Die Temperatur, bei der gearbeitet wurde, betrug etwa 1800°. Da natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur viel größer ist, genügten 15 Minuten Rührzeit zur Einstellung des Gleichgewichts und hierauf 10 Minuten Absitzzeit. Die Schichtenbildung war eine gute. Die Sulfidschicht war körnig, die Silicatschicht dagegen durch den aus der Sulfidschicht sublimierenden Schwefel lavaartig ausgebildet. Analytisch wurde Eisen wieder oxydimetrisch, Kupfer als Kupferoxyd bestimmt.

Die gefundenen Werte sind in ganz entsprechender Weise wie in den vorigen Systemen in Tabelle 10 und 11 aufgezeichnet. Es fällt hierbei auf, daß die Schwefelwerte in der Silicatschicht unverhältnismäßig groß sind. Damit verbunden enthält sie einen

Tabelle 10.

Rührzeit = 15 Min. $\text{Cu}_2\text{SiO}_3 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$ $T = 1800^\circ$ Absitzzeit = 10 Min.									
	FeS in g	Cu_2SiO_3 in g	Sulfidschicht			Silicatschicht			
			Fe Proz.	Cu Proz.	SiO_2 Proz.	SiO_2 Proz.	Cu Proz.	Fe Proz.	S Proz.
1.	5	8	34,02	43,72	1,53	43,87	10,98	27,13	5,16
2.	5	7	38,92	39,64	1,48	43,45	10,67	31,03	5,23
3.	5	6	50,01	33,03	1,26	42,95	10,34	35,19	6,43
4.	5	5	51,94	29,61	1,34	41,35	10,83	37,62	5,26
5.	6	5	53,76	27,82	1,31	39,72	10,32	39,91	7,92
6.	7	5	54,80	25,10	1,20	38,20	9,43	44,68	7,20
7.	8	5	57,61	22,80	1,18	37,91	8,49	47,95	7,80
8.	9	5	58,85	20,45	1,20	37,27	7,50	48,01	7,10

Tabelle 11.

	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[\text{Cu}_{\text{su}}] \cdot [\text{Fe}_{\text{sl}}]}{[\text{Fe}_{\text{su}}] \cdot [\text{Cu}_{\text{sl}}]}$	K $a = -0,16$
	Fe Mol-Proz.	Cu_2 Mol-Proz.	Fe Mol-Proz.	Cu_2 Mol-Proz.		
1.	63,93	36,07	84,91	15,09	3,13	1,56
2.	69,09	30,91	86,88	13,12	3,85	1,48
3.	77,51	22,49	88,57	11,43	2,27	1,45
4.	79,98	20,02	88,77	11,23	1,91	1,33
5.	81,49	18,51	89,80	10,20	2,00	1,36
6.	83,26	16,74	91,52	8,48	2,22	1,44
7.	85,24	14,76	92,78	7,22	2,33	1,43
8.	86,97	13,03	93,58	6,42	2,22	1,44

höheren Prozentgehalt an Kupfer als erwartet wurde. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der technischen Verarbeitung auf Kupferrohstein, wobei nur durch Zusatz vieler Schlackenmittel

eine Zurückdrängung des Kupfers erreicht wird. In welcher Form der Schwefel in der Silicatschicht bei unseren Versuchen vorhanden gewesen ist, konnte wegen der lavaähnlichen Struktur nicht auf mikroskopischem Wege festgestellt werden.

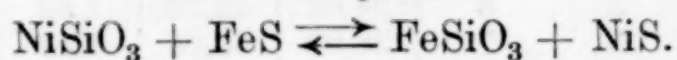
In Fig. 2 ist wiederum die Abhängigkeit der Molprocente der Sulfidschicht von den Molprozenten der Silicatschicht graphisch dargestellt. Die Werte ergeben ein glattes Kurvenbild.



Fig. 2.

Auch die nach unserer Näherungsgleichung berechnete Konstante K , wobei $a = -0,16$ gesetzt wurde, zeigt eine befriedigende Übereinstimmung (Tabelle 11 letzte Kolumne).

Das System



Wegen der hohen Schmelztemperatur des Nickelsilicats mußte bei diesem System oberhalb 1700° gearbeitet werden. Dann ist aber die Schmelze so dünnflüssig, daß eine Rührzeit von 15 Minuten zur Einstellung des Gleichgewichts und eine Absitzzeit von 10 Minuten zur Scheidung der Schichten voneinander genügt. Bei der Analyse wurde Nickel als Nickeldimethylglyoxim bestimmt und Eisen oxydimetrisch titriert. Die Tabellen 12 und 13 und die Fig. 3 geben die Resultate wieder. Wie man sieht, genügt die Konstante den Ansprüchen. a wurde dabei zu $-0,11$ angesetzt.

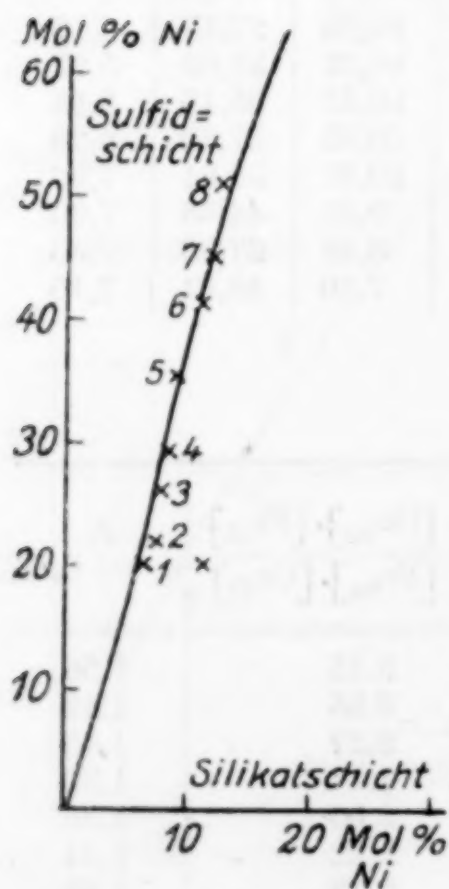


Fig. 3.

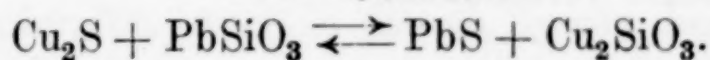
Tabelle 12.

Rührzeit = 15 Min.		$\text{NiSiO}_3 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{FeSiO}_3 + \text{NiS}$				$T = 1700^\circ$ Absitzzeit = 10 Min.			
	FeS in g	NiSiO ₃ in g	Sulfidschicht			Silicatschicht			
			SiO ₂ Proz.	Fe Proz.	Ni Proz.	SiO ₂ Proz.	Fe Proz.	Ni Proz.	S Proz.
1.	9	5	1,08	61,97	16,62	50,08	44,71	3,23	3,23
2.	8	5	1,47	58,62	17,35	52,17	43,25	3,78	2,80
3.	7	5	1,34	56,61	21,09	53,01	42,70	4,02	1,70
4.	6	5	1,62	52,90	23,53	53,97	40,36	4,10	0,93
5.	5	5	2,10	46,25	26,72	55,76	39,06	4,28	1,82
6.	4	5	4,10	40,61	29,98	55,48	37,69	5,01	0,77
7.	4	6	3,31	38,72	33,59	56,03	33,82	4,93	1,10
8.	4	7	4,05	36,70	40,52	56,98	29,80	4,45	0,91

Tabelle 13.

	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[\text{Ni}_{\text{Su}}] \cdot [\text{Fe}_{\text{Sl}}]}{[\text{Fe}_{\text{Su}}] \cdot [\text{Ni}_{\text{Sl}}]}$	K $a = -0,11$
	Fe Mol-Proz.	Ni Mol-Proz.	Fe Mol-Proz.	Ni Mol-Proz.		
1.	79,78	20,22	93,29	6,71	3,53	2,13
2.	77,99	22,01	92,32	7,68	3,45	2,14
3.	73,85	26,15	91,77	8,23	4,00	2,24
4.	70,28	29,72	91,17	8,83	4,37	2,27
5.	64,55	35,45	91,75	9,25	5,56	2,15
6.	58,74	41,26	88,77	11,23	4,36	2,17
7.	54,82	45,18	87,83	12,17	5,72	2,14
8.	48,78	51,22	87,57	12,43	7,40	1,38

Das System



Bei den bisher untersuchten Systemen waren wir stets nur von einer Seite ausgegangen. Zur Kontrolle mußte aber mindestens bei dem einen oder anderen System das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden. Das wurde hier durchgeführt, weil die Schmelztemperaturen sämtlicher angewandter Stoffe verhältnismäßig niedrig liegen und daher experimentelle Schwierigkeiten in geringerem Maße auftraten.

Um eine möglichst schnelle Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, wurde wie bei den vorigen Systemen bei 1700° gearbeitet.

Auch hier setzten sich die Schichten gegeneinander gut ab. Die Silicatschicht war glasartig, die Sulfidschicht kristallisiert. Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten wurde Blei als Bleisulfat und Kupfer als Sulfid gefällt und als Oxyd gewogen.

Die gefundenen Werte des Systems, die man erhält, wenn man sowohl von verschiedenen Mengen Kupfersulfid und Bleisilicat, als

auch von Bleisulfid und Kupfersilicat ausgeht, finden sich in der Tabelle 14 (Analysendaten) und Tabelle 15 (Molprozent).

Die letzte Kolumne der Tabelle 15 und Fig. 4 zeigen, daß man von beiden Seiten zu den gleichen Werten kommt. Die Konstante K ,

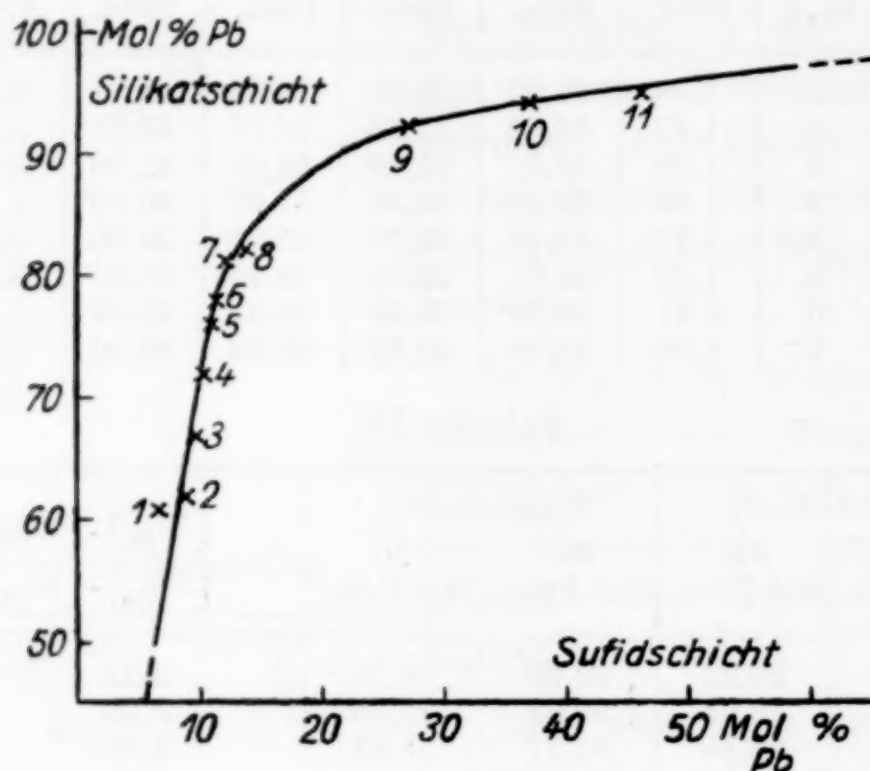


Fig. 4.

die mit Hilfe von $a = -0,024$ errechnet wurde, zeigt genügende Übereinstimmung. Das Gleichgewicht ist sehr weit nach der Kupfersulfid-Bleisilicatseite verschoben.

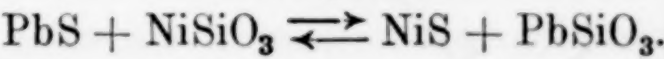
Tabelle 14.

Rührzeit = 15 Min. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{PbSiO}_3 \rightleftharpoons \text{PbS} + \text{Cu}_2\text{SiO}_3$ $T = 1700^\circ$ Absitzzeit = 10 Min.									
	Cu_2S in g	PbSiO_3 in g	Sulfidschicht			Silicatschicht			
			SiO_2 Proz.	Pb Proz.	Cu Proz.	SiO_2 Proz.	Pb Proz.	Cu Proz.	S Proz.
1.	9	5	0,65	8,41	66,61	51,98	20,85	8,15	3,3
2.	8	5	1,06	11,06	65,16	53,48	21,44	8,01	2,1
3.	7	5	1,19	11,87	64,73	53,21	25,46	7,62	2,4
4.	6	5	1,45	12,21	63,28	53,87	27,04	6,43	1,9
5.	5	5	1,07	12,66	62,46	54,75	27,11	5,19	2,2
6.	4	5	2,50	12,85	62,22	55,30	28,61	4,73	2,1
7.	4	6	3,00	13,65	60,30	55,77	29,37	3,98	2,0
8.	4	7	3,50	15,95	59,08	56,98	31,70	4,20	1,6
	Cu_2SiO_3	PbS							
9.	5	7	1,21	29,80	48,58	24,38	60,27	3,10	0,8
10.	5	8	1,20	35,90	36,82	31,19	58,73	2,24	0,4
11.	5	9	2,00	44,80	31,95	40,57	49,87	1,60	0,5

Tabelle 15.

	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[Pb_{Sl}] \cdot [Cu_2Su]}{[Cu_{2Sl}] \cdot [Pb_{Su}]}$	$a = - \frac{K}{0,024}$
	Cu ₂ Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.	Cu ₂ Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.		
1.	92,81	7,19	38,83	61,17	20,60	10,4
2.	90,56	9,44	37,85	62,15	15,75	9,8
3.	89,68	10,32	32,78	67,22	18,30	10,3
4.	89,42	10,58	27,94	72,06	22,50	10,3
5.	88,93	11,07	23,76	76,24	25,80	9,8
6.	88,75	11,25	21,20	78,80	29,30	8,6
7.	87,81	12,19	18,07	81,93	32,50	7,0
8.	85,78	14,22	17,74	82,26	25,00	10,0
9.	72,65	27,35	7,85	92,15	31,70	12,5
10.	62,52	37,48	5,89	94,11	26,40	13,2
11.	53,75	46,25	4,98	95,02	22,20	12,8

Das System



Bei diesem System gingen wir sowohl von einem Gemisch von PbS und NiSiO₃ als auch von NiS und PbSiO₃ aus. Die Temperatur, bei der die Versuche durchgeführt wurden, betrug etwa 1700°. Während die Sulfidschicht, die sich gut von der Silicatschicht absetzte, eine körnige Struktur zeigte, war die Silicatschicht lavaartig ausgebildet.

Die Analysendaten, die durch Fällung von Blei als Bleisulfat und Nickel als Nickeldimethylglyoxim gewonnen wurden, finden sich in Tabelle 16, während die Tabelle 17 die daraus errechneten Molprozentage wiedergibt. Auch in diesem System konnte das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden, denn die Fig. 5 zeigt, daß die Werte auf einem Kurvenzug liegen. Die korrigierte Massenwirkungsgesetzkonstante K bewegt sich unregelmäßig zwischen 1,53 und 1,66. a wurde bei der Berechnung zu — 0,14 angesetzt.

Tabelle 16.

Rührzeit = 15 Min. $PbS + NiSiO_3 \rightleftharpoons NiS + PbSiO_3$ $T = 1700^\circ$ Absitzzeit = 10 Min.									
	PbS	NiSiO ₃	Sulfidschicht			Silicatschicht			
			SiO ₂ Proz.	Ni Proz.	Pb Proz.	SiO ₂ Proz.	Ni Proz.	Pb Proz.	S Proz.
1.	9	5	1,14	20,10	65,92	43,70	5,02	39,79	1,20
2.	8	5	1,29	23,41	65,23	45,54	5,15	38,80	1,10
3.	NiS	PbSiO ₃							
3.	5	7	0,46	53,47	38,00	67,02	5,38	21,91	0,40
4.	5	5	0,41	42,36	46,78	59,97	10,42	22,29	0,90
5.	7	5	0,38	35,67	50,60	59,92	11,40	20,40	1,36
6.	9	5	0,32	26,68	55,32	55,63	11,67	19,53	1,40

Tabelle 17.

	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[Ni_{Su}] \cdot [Pb_{Si}]}{[Pb_{Su}] \cdot [Ni_{Si}]}$	K $a = -0,14$
	Ni Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.	Ni Mol-Proz.	Pb Mol-Proz.		
1.	51,90	48,10	30,81	69,19	2,40	1,59
2.	55,88	44,12	32,03	67,97	2,60	1,66
3.	71,50	28,50	46,42	53,58	2,90	1,64
4.	79,59	20,41	62,26	37,74	2,37	1,53
5.	83,36	16,64	66,37	33,63	2,55	1,57
6.	87,98	12,02	67,89	32,11	3,46	1,67

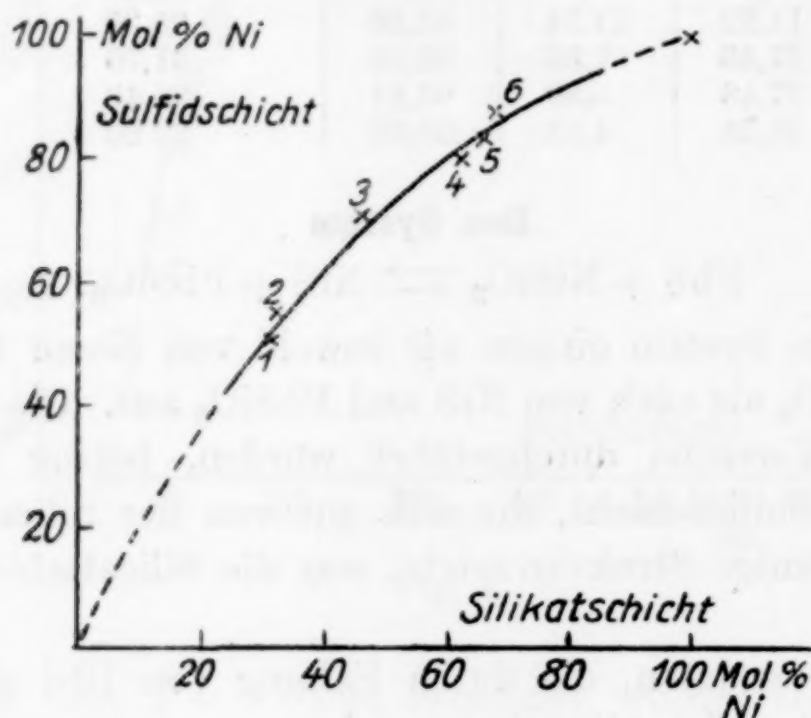
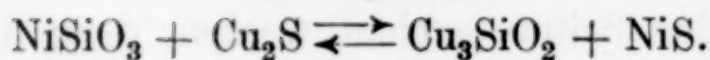


Fig. 5.

Das System



Für spätere Berechnungen war es notwendig, das System Nickel-Kupfer zu untersuchen. Da es hier im wesentlichen darauf ankam, die Größe der Konstante festzustellen, wurden nur einige Werte aufgenommen, die sich in Tabelle 18 (Analysenwerte) und 19 (Molprozent) wiederfinden. Zur quantitativen Bestimmung der

Tabelle 18.

Rührzeit = 15 Min. $NiSiO_3 + Cu_2S \rightleftharpoons Cu_3SiO_2 + NiS$ $T = 1700^{\circ}$ Absitzzeit = 10 Min.									
	Cu_2S in g	$NiSiO_3$ in g	Sulfidschicht			Silicatschicht			
			SiO_2 Proz.	Cu Proz.	Ni Proz.	SiO_2 Proz.	Cu Proz.	Ni Proz.	S Proz.
1.	7	5	1,03	55,90	27,11	31,25	37,68	7,10	0,21
2.	6	5	1,64	50,60	27,81	38,22	32,14	9,85	1,30
3.	5	5	1,40	48,26	30,79	43,06	29,09	11,31	2,01

Tabelle 19.

	Sulfidschicht		Silicatschicht		$C = \frac{[Cu_{Si}] \cdot [Ni_{Su}]}{[Ni_{Si}] \cdot [Cu_{Su}]}$	K $a = -0,24$
	Ni Mol-Proz.	Cu ₂ Mol-Proz.	Ni Mol-Proz.	Cu ₂ Mol-Proz.		
1.	51,22	48,78	29,01	70,99	2,56	1,02
2.	54,23	45,77	40,80	59,20	1,82	1,04
3.	57,98	42,02	45,67	54,33	1,64	1,01

Komponenten wurde Kupfer als Kupferoxyd und Nickel als Dimethylglyoxim bestimmt. Die gefundene Konstante K beträgt rund 1,02, während $a = -0,24$ gesetzt wurde.

Folgerungen.

Aus den ausgeführten Versuchen geht hervor, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in unserer korrigierten Form in erster Annäherung berechtigt ist. Zunächst bestätigen das die gefundenen Konstanten. Daß die aufgefundenen Gleichgewichte richtig sind, kann außerdem aus folgendem entnommen werden: Es muß theoretisch möglich sein, aus den Konstanten von zwei geeigneten Systemen die eines dritten zu berechnen.

Bei dieser Umrechnung ist aber nicht gestattet, die korrigierten Konstanten zu verwenden, da a ein jedem System eigenes Korrektionsglied ist und bei der Division nicht verschwindet. Wir müssen

Tabelle 20.

	System	C	a	$K = \frac{C}{C + a C^2}$
1.	$PbSiO_3 + FeS \rightleftharpoons FeSiO_3 + PbS$	$\frac{[Fe_{Si}][Pb_{Su}]}{[Fe_{Su}][Pb_{Si}]} = 2,02$	-0,22	1,12
2.	$Cu_2SiO_3 + FeS \rightleftharpoons FeSiO_3 + Cu_2S$	$\frac{[Cu_{Su}][Fe_{Si}]}{[Cu_{Si}][Fe_{Su}]} = 2,20$	-0,16	1,44
3.	$NiSiO_3 + FeS \rightleftharpoons FeSiO_3 + NiS$	$\frac{[Ni_{Su}][Fe_{Si}]}{[Fe_{Su}][Ni_{Si}]} = 4,30$	-0,11	2,25
4.	$PbSiO_3 + Cu_2S \rightleftharpoons Cu_2SiO_3 + PbS$	$\frac{[Cu_{Su}][Pb_{Si}]}{[Pb_{Su}][Cu_{Si}]} = 22,5$	-0,024	10,01
5.	$Cu_2SiO_3 + NiS \rightleftharpoons NiSiO_3 + Cu_2S$	$\frac{[Ni_{Su}][Cu_{Si}]}{[Cu_{Su}][Ni_{Si}]} = 1,82$	-0,24	1,02
6.	$NiSiO_3 + PbS \rightleftharpoons PbSiO_3 + NiS$	$\frac{[Ni_{Su}][Pb_{Si}]}{[Pb_{Su}][Ni_{Si}]} = 2,60$	-0,14	1,64

Tabelle 21.

Es folgt aus	$\frac{C_x}{C_y} = C_s$ berechnet	C_s gefunden
$\frac{2}{1} = 4$	$\frac{2,20}{2,02} = 1,04$	22,5
$\frac{6}{5} = 4$	$\frac{2,60}{1,82} = 1,43$	22,5
$\frac{3}{1} = 6$	$\frac{4,30}{2,02} = 2,13$	2,6
$\frac{3}{2} = 5$	$\frac{4,30}{2,20} = 1,95$	1,82

vielmehr in diesem Falle die ideale Massenwirkungsgesetz-Konstante wählen, was für größenordnungsmäßige Berechnungen gestattet ist. Zur Ermittlung diene der Mittelwert jeder Reihe.

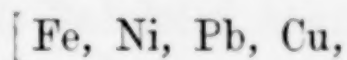
In Tabelle 20 sind nochmals sämtliche untersuchten Systeme mit den Mittelwerten von C , mit den Konstanten K und a aufgezeichnet. In der nächsten Tabelle finden sich in der zweiten Kolumne die durch Division zweier Systeme berechneten Konstanten des dritten Systems, während die dritte die praktisch gefundenen Werte wiedergibt. Die Zahlen der ersten Kolumne bedeuten die Systeme 1—6 der Tabelle 20.

Bei den Systemen 1, 2, 3, 5, 6 ist die Übereinstimmung eine befriedigende, nur das System 4, Kupfer-Blei fällt aus der Reihe heraus. Während die Berechnung sowohl aus 2 und 1 als auch aus 6 und 5 fast den gleichen Wert, 1,04 und 1,43, ergibt, wurde praktisch der Wert 22,5 gefunden. Der Grund hierfür könnte in einer eventuellen Verbindungsbildung zwischen den einzelnen Sulfiden zu suchen sein. Das kann erst entschieden werden, wenn genauere Untersuchungen mit Zusätzen zu dem konzentrierten System durchgeführt werden.

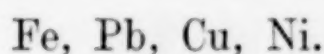
Aus der Tatsache, daß das Massenwirkungsgesetz in der vereinfachten Form anwendbar ist und sich kein ausgeprägter starker Gang der Konstante findet, geht weiterhin mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß in den Schmelzen solche Moleküle auftreten, die nur ein zweiwertiges oder zwei einwertige Metallatome enthalten. Für die Silicate ist dieser Befund von Wichtigkeit. Denn wir können daraus den Schluß ziehen, daß die angewandten Schwermetallsilicate nicht kompliziert aufgebaut sein können. Das steht im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß komplizierte Silicate beim Schmelzen allgemein in einfachere Moleküle zerfallen und sich aus der Schmelze nicht oder nur sehr langsam zurückbilden.

Es ist weiter von großem Interesse zu prüfen, ob die Bindungsverhältnisse bei den hohen Temperaturen dieselben bleiben wie bei gewöhnlicher Temperatur. Da wir über die spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen der einzelnen Komponenten wenig oder gar nichts wissen, können wir nur qualitative Aussagen machen. Dabei kann man folgenderweise vorgehen: Man bestimmt erstens den Überschuß der Bildungswärmen der Oxyde über die der Sulfide eines Elements und erhält damit eine Reihe, bei der das Element, welches den größten Überschuß enthält, an der Spitze steht. Zweitens kann man aus unseren Versuchen entnehmen, welches Element eine verhältnismäßig größere Affinität zu Sauerstoff hat als zu Schwefel, indem man einfach nachsieht, nach welcher Seite das Gleichgewicht mehr verschoben ist. Bei dieser Prüfung werden nur die Oxyde berücksichtigt, da wir über die Bildungswärmen der Silicate zu wenig wissen; damit wird die Voraussetzung gemacht, daß entweder die Bildungswärmen der Silicate aus den Oxyden und Kieselsäure ähnlich sind, oder daß im Schmelzfluß die Silicate sehr weit in Kieselsäure und Oxyd dissoziiert sind.

Aus der ersten Berechnung erhalten wir die Reihe



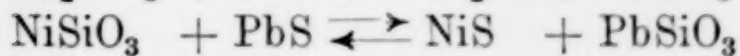
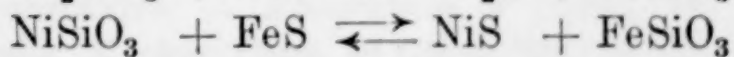
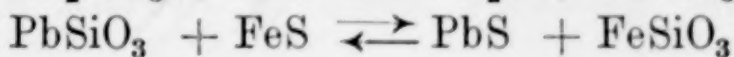
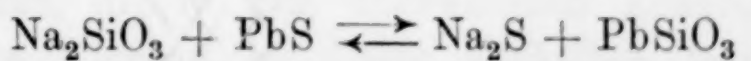
aus der zweiten geht folgende Reihe hervor:



Daraus ersieht man, daß bis auf das Nickel die Reihenfolge dieselbe ist. Das heißt: die Affinitätsdifferenz des Nickels wird kleiner als die von Blei und Kupfer.

Zusammenfassung.

1. Experimentell wurden die Verhältnisse von Sulfiden und Silicaten von Metallen im Schmelzfluß untersucht. Es stellen sich dabei meßbare Gleichgewichte ein. Untersucht wurden folgende Systeme:



2. Das einfache Massenwirkungsgesetz ist für diese Systeme nicht anwendbar.

3. Mit Hilfe unserer Näherungsgleichung $K = C + aC^2$, die sich aus dem LORENZ'schen abgeänderten Massenwirkungsgesetz herleitet, werden gut übereinstimmende Konstanten gefunden.

4. Theoretisch konnte in fast allen Fällen aus zwei geeigneten Konstanten eine dritte eines anderen Systems abgeleitet werden.

5. Bei hohen Temperaturen ändern sich die Affinitätsverhältnisse der einzelnen Metalle zu Sauerstoff und Schwefel.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Februar 1928.

Komplexbildung in Stannochlorid- und Stannobromidlösungen.

VON MILDA PRYTZ.

Mit 6 Figuren im Text.

Vorwort.

H. GOLDSCHMIDT¹⁾ und Mitarbeiter haben für eine Reihe organischer Verbindungen die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher diese durch Stannochlorid und Stannobromid reduziert werden. Für die Nitroverbindungen, sowie für einen Teil der untersuchten Hydroxylamine war die Reduktionsgeschwindigkeit im großen und ganzen proportional der Konzentration des Halogenions. Wenn die Säure durch Salz ersetzt wurde, so veränderte sich hierdurch die Geschwindigkeit nicht. Sie erklärten dies damit, daß in den Lösungen Komplexe vorhanden wären, die die Reduktion bewirken. Stannobromid reduzierte durchgehend rascher als Stannochlorid; aber sowohl für die genannten Verbindungen als auch für einen Teil der untersuchten Azoverbindungen fanden sie, daß ein Austausch von Chlorid mit Bromid nur die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber den Reaktionstypus veränderte.

Bei einer Reihe von Reduktionsversuchen, die ich mit dem Farbstoff Benzol-azo- β -naphtholdisulfonsaurem Kali G sowohl wie mit der metachlorierten Verbindung ausführte, ging indessen hervor, daß hier auch der Reaktionstypus sich veränderte, wenn Stannochlorid durch Stannobromid ersetzt wurde. Da das seine Ursache vielleicht darin hat, daß die Komplexbildung bei den beiden Halogenen nicht gleich ausgeprägt ist, wird eine genauere Kenntnis der Komplexe, die in den angewandten Lösungen zugegen sind, eine größere Klarheit in dieses Verhalten bringen können. Es

¹⁾ H. GOLDSCHMIDT, *Z. Elektrochem.* **9** (1903), 725; H. GOLDSCHMIDT und E. INGEBRECHTSEN, *Z. phys. Chem.* **48** (1904), 435; H. GOLDSCHMIDT und E. SUNDE, *Z. phys. Chem.* **56** (1906), 1; H. GOLDSCHMIDT, E. STORM und O. HASSEL, *Z. phys. Chem.* **100** (1922), 197; H. GOLDSCHMIDT und A. BRAANAAS, *Z. phys. Chem.* **96** (1920), 180.

wurden deshalb eine Reihe von Untersuchungen über die Komplexbildung in Lösungen von Stannochlorid und Bromid unter Zusatz von Chloriden bzw. Bromiden vorgenommen.

1. Allgemeines zur Untersuchungsmethode.

Als Untersuchungsmethode ist die Messung des Potentialunterschieds zwischen metallischem Zinn und Lösungen von Stannohalogenid unter Zusatz von Chlorid bzw. Bromid benutzt worden. Wird die Menge von Stannosalz konstant gehalten, während die Menge des Chlorids steigt, so erhält man dadurch ein Maß für die Abnahme der Aktivität der Stannoionen mit steigender Aktivität der Chlorionen.

Man muß zuerst wissen, welches Potential die Stannoionen geben würden, wenn keine Komplexbildung vorhanden wäre. Um dieses zu erforschen, wurde eine Reihe von Messungen in Stannoperchloratlösungen vorgenommen. Die Lösungen wurden nach der Methode von NOYES und TOABE¹⁾ hergestellt. Kupferoxyd wurde in Perchlorsäure gelöst und nach Abkühlung die Lösung mit einem Überschuß von metallischem Zinn behandelt. Man erhält so eine Lösung von Stannoperchlorat mit einem Gehalt an freier Perchlorsäure. Um die Menge der freien Perchlorsäure zu bestimmen, wurde erst die gesamte Säuremenge mit 0,1 n-Baryt und Phenolphthalein als Indicator titriert. Die Menge der gebundenen Säure wurde darauf durch Titration des Stannosalzes mit 0,1 n-Jod gefunden und von der gesamten Säuremenge abgezogen. Zur Kontrolle wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Überschuß weggekocht und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Baryt titriert.

Es war nicht möglich, mit der Konzentration des Stannosalzes länger als bis zu 0,01 molar herunterzugehen, da in diesem Falle die Potentialmessungen unsicher wurden. Als Zinnelektrode wurde teils ein Platindraht, der elektrolytisch mit Zinn überzogen war, teils eine Zinnstange aus chemisch reinem Zinn von KAHLBAUM verwandt. Sie ergaben zwar denselben Anfangswert; aber das Potential hielt sich besser konstant bei der Elektrode von massivem Zinn. Als Vergleichselektrode wurde eine Kalomelelektrode mit 3,5 mol. KCl verwendet.

¹⁾ A. NOYES und K. TOABE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 39 (1917), 1537.

2. Berechnung des Diffusionspotentials.

Das Diffusionspotential wurde nach HENDERSON's Formel berechnet. Mangels Kenntnis der Beweglichkeit der Stannoionen und Perchlorationen war eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen nötig. Diese wurden sowohl in den vorliegenden Mischungen von Stannoperchlorat und Perchlorsäure als auch in Lösungen reiner Säure vorgenommen. Ferner wurden einige Lösungen von Natriumperchlorat gemessen. Die Bestimmung der Perchlorsäure ergab folgende Werte:

Leitfähigkeit von Perchlorsäure bei 25°C.

Mol.-Konzentration der Perchlorsäure	Spezifische Leitfähigkeit (κ)	Mol. Leitfähigkeit (μ)
0,2255	0,0742	329
0,1127	0,0407	361,5
0,0500	0,0188	376
0,0255	0,00981	385
0,02255	0,00869	386
0,0127	0,00501	394
0,00255	0,00105	412

Durch Interpolation ergeben sich daraus:

0,2	0,0672	336
0,1	0,0362	362
0,05	0,0188	376
0,02	0,00774	387

Die gemessenen Mischungen waren folgende:

0,1 mol. $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ + 0,0255 mol. HClO_4 : $\kappa = 0,0284$

0,05 mol. $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ + 0,0127 mol. HClO_4 : $\kappa = 0,0154$

0,01 mol. $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ + 0,00255 mol. HClO_4 : $\kappa = 0,00413$

Die Leitfähigkeit von Stannoperchlorat ist nach ARRHENIUS¹⁾ Formel berechnet worden:

$$A = a \cdot \frac{V_a}{V_a + V_b} + b \cdot \frac{V_b}{V_a + V_b},$$

wobei a und V_a bzw. b und V_b die Leitfähigkeiten und Volumina zweier Einzelsalzlösungen mit derselben Perchloratkonzentration und A die Leitfähigkeit der Mischung bezeichnet. Mit Hilfe dieser ist gefunden worden:

Leitfähigkeit von Stannoperchlorat bei 25°C.

Mol.-Konzentration des Stannoperchlorats	Spezifische Leitfähigkeit (κ)	Mol. Leitfähigkeit (μ)
0,1	0,0235	235
0,05	0,01273	254,6
0,01	0,00367	367

¹⁾ S. ARRHENIUS, Z. phys. Chem. 31 (1899), 218.

Die Messungen von Natriumperchlorat gaben folgendes Resultat:

Leitfähigkeit von Natriumperchlorat bei 25°C.

Mol.-Konzentration des Natriumperchlorats	Spezifische Leitfähigkeit	Mol. Leitfähigkeit
0,2	0,0170	85
0,1	0,00892	89,2
0,02	0,00201	100,5

Mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen für NaCl nach JONES und die Überföhrungszahl des Chlorions in NaCl nach BEIN ist aus diesen Messungen die Beweglichkeit des Perchlorations berechnet worden. BEIN hat die Überföhrungszahl des Anions in wäöbrigen L6sungen für NaCl bei Konzentrationen zwischen 0,35 und 0,005 bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Hieraus ergibt sich durch Interpolation: $n_{Cl} = 0,603$ bei 25°C, oder $n_{Na} = 0,397$. Die interpolierten Werte für JONES' Messungen der Leitfähigkeit von NaCl bei 25°C geben mit diesem Wert und meinen Messungen kombiniert, folgendes Resultat:

Beweglichkeit des Perchlorations bei 25°C.

Mol.-Konz.	Mol. Leitfähigkeit für NaCl	$\mu \text{ NaCl} \cdot n_{Na} = l_{Na}$	$\mu \text{ NaClO}_4 - l_{Na} = l_{ClO_4}$
0,2	98,6	$98,6 \cdot 0,397 = 39,2$	$85 - 39,2 = 45,8$
0,1	105,1	$105,1 \cdot 0,397 = 41,7$	$89,2 - 41,7 = 47,5$
0,05	111,3	$111,3 \cdot 0,391 = 44,2$	$96,3 - 44,2 = 52,1$
0,02	115	$115 \cdot 0,397 = 45,7$	$100,5 - 45,7 = 54,8$

Die molare Leitfähigkeit des KCl's in 3,5 molarerer L6sung wurde zu 88,3 gerechnet. Als Überföhrungszahl für das Chlorion in 3,5 mol. KCl ist 0,516 angenommen worden (angeföhrt für 18°C bei KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte.)

3. Bestimmung des Normalpotentials Sn/Sn^{II}.

Das Potential zwischen Zinn und Stannoperchlorat ist bei drei verschiedenen Konzentrationen bestimmt worden. Mit Hilfe dieser Bestimmungen ist das Normalpotential von Sn/Sn^{II} berechnet worden. Das Resultat ergibt sich aus Tabelle 1.

Wegen eines zu spät entdeckten Thermometerfehlers wurden diese und die folgenden Potentialmessungen bei 24,5°C an Stelle, wie beabsichtigt, bei 25°C vorgenommen. Um die Potentiale auf die Normalwasserstoffelektrode umzurechnen, wurde für die 3,5 molare

KCl-Kalomelektrode mit einem Wert von 0,2505 Volt gegenüber einer Normalwasserstoffelektrode gerechnet.¹⁾

Tabelle 1.

Sn | Sn(ClO₄)₂, HClO₄ | 3,5 mol. KCl | 3,5 mol. KCl, HgCl | Hg bei 24,5°C.

Mol.-Konz. Sn(ClO ₄) ₂	Mol.-Konz. HClO ₄	μ	Ge- messene E.M.K.	Diffu- sions- poten- tial	E.M.K.	$-\log$ $f_{\text{Sn}^{++}}$	$a_{\text{Sn}^{++}}$	E.M.K. - 0,2505	Ber. Normal- potential $\text{Sn}/\text{Sn}^{++} = E_0$
0,10	0,05	0,35	0,4306	- 0,0054	0,4252	0,3276	0,04703	0,1747	0,1355
0,05	0,05	0,20	0,4396	- 0,0056	0,4340	0,3008	0,02502	0,1835	0,1362
0,01	0,05	0,08	0,4590	- 0,0058	0,4532	0,2526	0,00599	0,2027	0,1351

Mittelwert: = 0,1359

Das Normalpotential des Zinns ist nach folgender Gleichung bestimmt:

$E = E_0 - 0,02955 \log a_{\text{Sn}^{++}} = E_0 - 0,02955 \log C_{\text{Sn}^{++}} - 0,02955 \log f$,
wobei E das gemessene für Diffusionspotential korrigierte und auf Normalwasserstoffelektrode umgerechnete Potential und E_0 das Normalpotential ist. f , der Aktivitätskoeffizient der Stannoionen, wurde durch folgende Formel nach DEBYE und HÜCKEL²⁾ berechnet:

$$-\log f = 2,00 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \alpha \sqrt{\mu}} = \frac{2}{\alpha + \frac{1}{\sqrt{\mu}}}$$

(μ = die Ionenstärke nach LEWIS.) Zur Ausrechnung ist der Wert von α benutzt worden, der bei Vergleich der Potentiale für 0,05 und 0,01 molar Sn(ClO₄)₂ sich ergibt, nämlich 4,41. Versucht man mit Hilfe des damit gefundenen Wertes für α den mittleren Ionenradius nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{2,06 \cdot 10^8 \cdot a}{D_0^{1/2}} \cdot \left(\frac{298,1}{T} \right)^{1/2}$$

zu berechnen, wobei a den mittleren Ionendurchmesser bezeichnet, D_0 die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und T die absolute Temperatur, so bekommt man einen allzu hohen Wert, nämlich $\alpha = 18,5 \cdot 10^{-8}$. Die obige Formel für $-\log f$ wird daher nur als eine Interpolationsformel zu betrachten sein. Der Mittelwert 0,1359 Volt für das Normalpotential, welcher mit Hilfe der

¹⁾ Nach Untersuchungen von A. UNMACK ausgeführt im Chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule Kopenhagen.

²⁾ E. HÜCKEL, Ergebnisse exakt. Naturwiss. 3 (1924), 199; vgl. auch G. SCATCHARD, Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1925), 2098.

obigen Messungen gefunden ist, liegt sehr nahe dem von NOYES und TOABE (l. c.) bei Gleichgewichtsmessungen zwischen Zinn und Blei gefundenen Wert 0,136.

4. Potentialbestimmungen in Stannochlorid- und Stannobromidlösungen, worin die Menge des Stannosalzes konstant gehalten wird.

Wenn das Normalpotential bekannt ist, ist die Stannoionenaktivität in einer beliebigen Stannosalzlösung durch folgende Formel gegeben:

$$-\log a_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{E - 0,1359}{0,02955} \quad (\text{bei } 25^\circ \text{C}).$$

Nimmt man eine Reihe Potentialbestimmungen in Lösungen vor, worin die Menge des Stannochlorids konstant gehalten wird, während die Menge des Chlorids zunimmt, mißt man die Abnahme der Aktivität der Stannoionen bei wachsender Aktivität der Chlorionen. Man erhält hierdurch ein Maß für die Komplexbildungen in diesen Lösungen.

In Tabelle 2 sind die Resultate einer Reihe solcher Messungen wiedergegeben. Das Diffusionspotential zwischen 3,5 mol. KCl und den benutzten Lösungen von Kaliumchlorid und Chlorwasserstoff ist nach HENDERSON'S Formel berechnet. Die Ionenbeweglichkeiten, welche bei der Ausrechnung angewandt wurden, sind aus KOHLRAUSCH und HOLBORN, „Das Leitvermögen der Elektrolyte“ entnommen. Aus den für das Diffusionspotential korrigierten E.M.K. wurde die Stannoionenaktivität $a_{\text{Sn}^{2+}}$ nach obiger Formel berechnet. In Rubrik 10 ist der mittlere Ionenaktivitätskoeffizient für KCl (f_{KCl}) in einer Lösung von derselben Ionenstärke (μ) wie die gemessenen Lösungen angeführt. Die Werte sind durch Interpolation der Werte, welche SCATCHARD anführt, gefunden.¹⁾

In Tabelle 3 finden sich eine Reihe entsprechender Bestimmungen für Stannobromid unter Zusatz von Kaliumbromid. Die Berechnung des Diffusionspotentials und der Aktivität ist wie in Tabelle 2 ausgeführt worden. Der mittlere Aktivitätskoeffizient für KBr ist durch Interpolation der in einer Arbeit von HARNED und DOUGLAS²⁾ angeführten Werte gefunden.

¹⁾ G. SCATCHARD, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 648.

²⁾ H. S. HARNED und S. M. DOUGLAS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **48** (1926), 3095.

Tabelle 2.

Sn | 0,01 mol. SnCl₂, HCl, KCl | 3,5 mol. KCl | 3,5 mol. KCl, HgCl | Hg.

Nr.	Mol.- Konz. HCl	Mol.- Konz. KCl	Mol.- Konz. Cl	Ge- messene E.M.K.	Diffu- sions- potential	E.M.K.	a_{Sn}	μ	f_{KCl}
1	0,01	0,00	0,03	0,4645	- 0,0046	0,4599	0,00362	0,04	0,825
2	0,05	0,00	0,07	0,4700	- 0,0055	0,4645	0,00228	0,08	0,779
3	0,01	0,09	0,12	0,4729	- 0,0036	0,4693	0,00157	0,13	0,745
4	0,025	0,075	0,12	0,4749	- 0,0040	0,4709	0,00138	0,13	0,745
5	0,05	0,05	0,12	0,4755	- 0,0051	0,4704	0,00144	0,13	0,745
6	0,10	0,00	0,12	0,4770	- 0,0069	0,4701	0,00147	0,13	0,745
7	0,05	0,25	0,32	0,4874	- 0,0040	0,4834	0,000522	0,33	0,681
8	0,25	0,05	0,32	0,4890	- 0,0092	0,4798	0,000691	0,33	0,681
9	0,05	0,65	0,72	0,5022	- 0,0030	0,4992	0,000152	0,73	0,627
10	0,65	0,05	0,72	0,5068	- 0,0162	0,4906	0,000375	0,73	0,627
11	0,01	0,99	1,02	0,5100	- 0,0013	0,5087	0,0000727	1,03	0,600
12	0,50	0,50	1,02	0,5147	- 0,0111	0,5036	0,000108	1,03	0,600
13	1,00	0,00	1,02	0,5194	- 0,0197	0,5015	0,000127	1,03	0,600
14	0,10	1,90	2,02	0,5325	- 0,0028	0,5297	0,0000141	2,06	0,573

Die Abnahme der Stannoionenaktivität mit wachsender Aktivität der Halogenionen ist bei den Chloriden mehr ausgeprägt als bei den Bromiden.

Tabelle 3.

Sn | 0,01 mol. SnBr₂, HBr, KBr | 3,5 mol. KCl | 3,5 mol. KCl, HgCl | Hg

Nr.	Mol.- Konz. HBr	Mol.- Konz. KBr	Mol.- Konz. Br	Ge- messene E.M.K.	Diffu- sions- potential	E.M.K.	a_{Sn}	μ	f_{KBr}
1	0,05	0,05	0,12	0,4695	- 0,0050	0,4645	0,00228	0,13	0,758
2	0,10	0,00	0,12	0,4693	- 0,0068	0,4625	0,00266	0,13	0,758
3	0,10	0,20	0,32	0,4792	- 0,0057	0,4735	0,00113	0,33	0,684
4	0,10	0,60	0,72	0,4909	- 0,0045	0,4846	0,000413	0,73	0,627
5	0,10	0,90	1,02	0,4974	- 0,0039	0,4935	0,000238	1,03	0,611
6	0,10	1,90	2,02	0,5164	- 0,0020	0,5140	0,0000481	2,03	0,600

5. Messungen von Zellen mit wechselnder Zinnkonzentration.

Es wurden auch einige Zellen mit konstanter Säure- und Salz-, jedoch mit wechselnder Zinnkonzentration gemessen. Wird die Konzentration des Stannosalzes auf das Zehnfache erhöht, so sollte nach BODLÄNDER¹⁾ das Potential um 0,02955 Volt (bei 25°C) abnehmen, wenn die gebildeten Stannokomplexe alle nur ein Zinnatom enthielten. Wie die folgenden Beispiele zeigen, trifft dies annähernd zu:

¹⁾ G. BODLÄNDER, Festschrift für R. DEDEKIND. Braunschweig 1901. S. 153 bis 182. Vgl. auch G. BODLÄNDER und O. STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31**(1902), 27.

0,5 mol. HCl, 0,5 mol. KCl, 0,01 mol. SnCl_2 . Gemessene E.M.K. = 0,5147

0,5 mol. HCl, 0,5 mol. KCl, 0,1 mol. SnCl_2 . Gemessene E.M.K. = 0,4849

Unterschied: = 0,0298

1 mol. HCl, 0,01 mol. SnCl_2 . Gemessene E.M.K. = 0,5194

1 mol. HCl, 0,1 mol. SnCl_2 . Gemessene E.M.K. = 0,4892

Unterschied: = 0,0302

Dieses zeigt, daß die Stannokomplexe nicht mehrere Zinnatome enthalten. Wir brauchen deshalb bei weiterer Berechnung nur Rücksicht darauf zu nehmen, wie viele Halogenatome jedes einzelne Zinnatom zu binden vermag.

6. Berechnung der Komplexitätskonstanten für Stannochlorid.

Die Bruchteile des Stannozinns, die in Form von Chlorokomplexen mit 1 oder 2 bzw. 3 oder 4 Chloratomen vorhanden sind, können mittels der Daten der Tabelle 2 berechnet werden. Geht man zuerst davon aus, daß bei niedrigen Chlorkonzentrationen außer den freien Stannoionen sich nur die Komplexe SnCl' und SnCl_2 vorfinden, so wird die Totalkonzentration des Zinns:

$$C = C_{\text{Sn}^{++}} + C_{\text{SnCl}'} + C_{\text{SnCl}_2}.$$

Die Konzentration der Stannoionen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$C_{\text{Sn}^{++}} = \frac{a_{\text{Sn}^{++}}}{f''},$$

wobei f'' der Aktivitätskoeffizient für die Stannoionen in einer Lösung mit der angewandten Ionenstärke ist.

Für das Komplex SnCl' haben wir nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$a_{\text{SnCl}'} = a_{\text{Sn}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}'} \cdot K'$$

oder

$$C_{\text{SnCl}'} \cdot f_{\text{SnCl}'} = a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot f_{\text{Cl}'} \cdot K'.$$

Da die Aktivitätskoeffizienten für SnCl' und für Cl' sich annähernd aufheben, kann man setzen:

$$C_{\text{SnCl}'} = a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot K'.$$

Für SnCl_2 wird gelten:

$$C_{\text{SnCl}_2} = a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'}^2 \cdot f'^2 \cdot K'',$$

wobei f' der Aktivitätskoeffizient für die Chlorionen bei den angewandten Ionenstärken ist. Hieraus folgt:

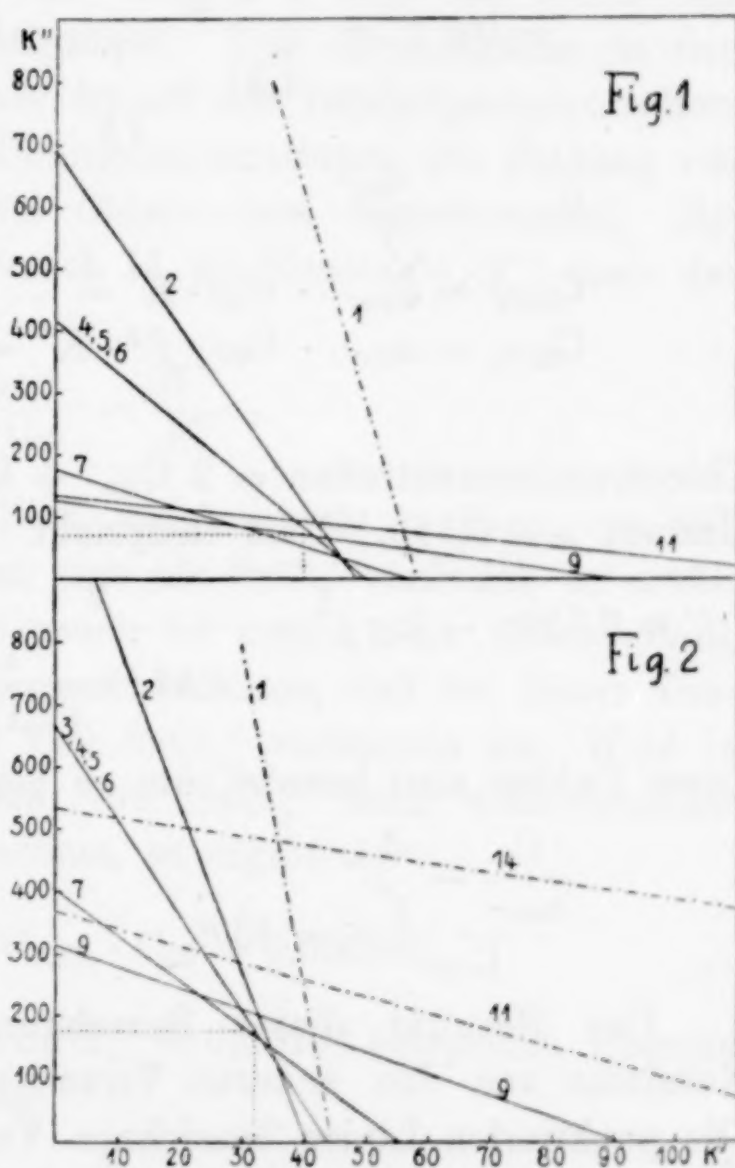
$$C = \frac{a_{\text{Sn}^{++}}}{f''} + a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot K' + a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'}^2 \cdot f'^2 \cdot K''.$$

Um die Komplexitätskonstanten K' und K'' aus den experimentellen Daten graphisch zu bestimmen, kann man diese Gleichung in folgender Form schreiben:

$$1 = \frac{K'}{\left(\frac{C}{a_{\text{Sn}^{2+}} - f''} - \frac{1}{C_{\text{Cl}^-}} \right)} - \frac{K''}{\left(\frac{C}{a_{\text{Sn}^{2+}} - f''} - \frac{1}{C_{\text{Cl}^-}^2 \cdot f''^2} \right)}.$$

Die Werte der Ausdrücke innerhalb der Klammern werden auf der Ordinaten- bzw. auf der Abszissenachse eines Koordinatensystems abgetragen, und die beiden Endpunkte mit einer geraden Linie verbunden. Für jede gemessene Lösung erhält man in dieser Weise eine gerade Linie. Die Koordinaten des Schnittpunktes dieser Linien ergeben die Konstanten K' und K'' . In erster Annäherung ist mit der Totalkonzentration des Chlors und mit den Aktivitätskoeffizienten gleich 1 gerechnet. In den Berechnungen sind weiter die Versuche 8, 10, 12 und 13 nicht berücksichtigt, da die Säurekonzentrationen hier so groß sind, daß die berechneten Diffusionspotentiale unverhältnismäßig groß werden. Es ist ferner mit dem Mittelwert der Versuche 3, 4, 5 und 6 gerechnet worden.

Das Resultat findet sich in Fig. 1. Theoretisch sollte man ja erwarten, daß die Linien alle in demselben Punkte sich schnitten. Wie man sieht, liegt die Linie für den Versuch 1 etwas abseits von den anderen. Bei der im Verhältnis zur Zinnkonzentration niedrigen Chlorkonzentration in diesem Versuch wird der Unterschied zwischen der totalen Konzentration des Chlors und der Konzentration der Chlorionen hier am größten sein. Außerdem wird die Hydrolyse des Stannosalzes sich bei der geringeren Säure-



konzentration wahrscheinlich geltend machen. Wir sehen deshalb von diesem Versuch ab. Als vorläufiger Wert von K' und K'' wurde nach Fig. 1 40 bzw. 70 gewählt. Mit Hilfe dieser Größen wurden so wiederum die Werte des Ausdruckes, der in den Klammern steht, unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten und der durch die Komplexbildung veränderten Chlorionenkonzentrationen berechnet. Als Beispiel dafür sollen die Berechnungen für einen ausgewählten Fall angegeben werden.

$a_{\text{Sn}^{++}}$ Mittel = 0,00147; $f' = 0,745$ (von Tabelle 2) bei $\mu = 0,13$

$$-\log f'' = \frac{2}{4,41 + \frac{1}{\sqrt{\mu}}} = 0,278; \quad f'' = 0,527.$$

$$C_{\text{Sn}^{++}} = \frac{a_{\text{Sn}^{++}}}{f''} = \dots\dots\dots 0,0028$$

$$C_{\text{SnCl}'} = a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot K' = \dots\dots\dots 0,0071$$

$$C_{\text{SnCl}_2} = a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot f'^2 \cdot K'' = \dots\dots\dots 0,0008$$

$$\text{Total Zinn} = 0,0107$$

Chlorionenkonzentration = $2 C_{\text{Sn}^{++}} + C_{\text{SnCl}'} + C_{\text{HCl}} + C_{\text{KCl}} = 0,113$.
Hieraus $\mu = 0,115$. Dem entspricht

$$f' = 0,750; \quad -\log f'' = \frac{2}{4,41 + \frac{1}{\sqrt{0,115}}} = 0,272; \quad f'' = 0,535.$$

Diese Zahlen sind benutzt, um zu berechnen:

$$\frac{C}{a_{\text{Sn}^{++}}} - \frac{1}{f''} = 43,8, \quad \frac{C}{a_{\text{Sn}^{++}}} - \frac{1}{f''} = 669.$$

Das Resultat dieser Berechnung und die entsprechenden Resultate von den anderen Versuchen sind in Fig. 2 eingetragen. Die punktierten Linien bezeichnen Versuche, die bei der Wahl der Werte von K' und K'' nicht berücksichtigt wurden. Bei Versuch 1 wird sich wahrscheinlich, wie bereits erwähnt, Hydrolyse geltend machen, und bei den Versuchen 11 und 14 muß das Vorhandensein von Komplexen mit mehreren Chloratomen angenommen werden. Als Mittelwert für K' und K'' erhält man auf diese Weise 32 bzw. 175. Mit Hilfe dieser Größen ist so schließlich die Konzentration von Stannoionen, von SnCl' und von SnCl_2 unter Berücksichtigung der gefundenen Werte für f' , f'' und μ berechnet worden. Die Resultate dieser Neuberechnung finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Nr. Vers.	$a_{\text{Sn}^{++}}$	$C_{\text{Cl}'}$	f'	f''	$C_{\text{Sn}^{++}}$	$C_{\text{SnCl}'}$	C_{SnCl_2}	$C_{\text{Sn}^{++}} + C_{\text{SnCl}'} + C_{\text{SnCl}_2}$
1	0,00362	0,026	0,841	0,631	0,0057	0,0032	0,0003	0,0092
2	0,00228	0,0645	0,790	0,571	0,0040	0,0047	0,0010	0,0097
3, 4, 5, 6	0,00147	0,113	0,750	0,535	0,0028	0,0053	0,0019	0,0100
7	0,000522	0,309	0,684	0,476	0,0011	0,0052	0,0041	0,0103
9	0,000152	0,705	0,630	0,439	0,00035	0,0034	0,0053	0,0091
11	0,0000727	1,003	0,602	0,427	0,00017	0,0023	0,0047	0,0072
14	0,0000141	2,001	0,573	0,407	0,000035	0,0009	0,0033	0,0042

In der letzten Kolumne der Tabelle 4 sind die Werte von $C_{\text{Sn}^{++}} + C_{\text{SnCl}'} + C_{\text{SnCl}_2}$ zusammengestellt. Daß diese Summe in den Versuchen 9, 11 und 14 kleiner ist als die Totalzinnkonzentration, zeigt, daß bei diesen hohen Chlorkonzentrationen die Bildung von Komplexen mit mehr als zwei Chloratomen begonnen hat. Berechnet man mit Hilfe von Versuch 11 die Konstante K''' nach der Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{C_{\text{SnCl}_3'}}{C_{\text{SnCl}_2} \cdot C_{\text{Cl}'}} = \frac{K'''}{K''},$$

indem man annimmt, daß das Zinn, welches nicht in Form von Sn^{++} , SnCl' oder SnCl_2 vorhanden ist, sich als SnCl_3' vorfindet, so erhält man den Wert $K''' = 106$. Versuch 14 ergibt eine höhere Zahl, nämlich 156. Das darf wohl darauf hindeuten, daß bei dieser Konzentration an Chlor auch ein Teil SnCl_4'' vorhanden ist. Wird in Versuch 14 die Konzentration von SnCl_3' nach obenstehender Gleichung mit $K''' = 106$ berechnet, so ergibt sich:

$$C_{\text{SnCl}_3'} = \frac{K'''}{K''} \cdot C_{\text{SnCl}_2} \cdot C_{\text{Cl}'} = 0,00396,$$

welches einer Konzentration von $\text{SnCl}_4'' = 0,00184$ entspricht. Hieraus erhält man nach der Gleichung:

$$\frac{C_{\text{SnCl}_4''} \cdot f''}{C_{\text{SnCl}_3'} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot f'^2} = \frac{K''''}{K'''}, \quad K'''' = 30.$$

Die Werte, die für die Komplexitätskonstanten K' , K'' , K''' und K'''' gefunden sind, ergeben für die Komplexitätskonstanten, die die Bindung der einzelnen konsekutiven Chlorionen messen:

$$K_1 = \frac{C_{\text{SnCl}'}}{a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Cl}'}} = \frac{K'}{1} = 32;$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{SnCl}_2}}{C_{\text{SnCl}'} \cdot C_{\text{Cl}'}} = \frac{K''}{K'} = 5,5;$$

$$K_3 = \frac{C_{\text{SnCl}_3'}}{C_{\text{SnCl}_2} \cdot C_{\text{Cl}'}} = \frac{K'''}{K''} = 0,6;$$

$$K_4 = \frac{C_{\text{SnCl}_4''} \cdot f''}{C_{\text{SnCl}_3'} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot f'^2} = \frac{K''''}{K'''} = 0,3.$$

7. Berechnung des Prozentinhalts der verschiedenen Stannokomplexe in Lösungen mit wechselnder Chlorionenkonzentration.

Mit Hilfe der Komplexitätskonstanten kann man den Prozentinhalt der verschiedenen Stannokomplexe in Lösungen mit wachsenden Chlorionenkonzentrationen berechnen. In Tabelle 5 ist eine Übersicht über das Resultat einiger solcher Berechnungen für die molaren Chlorionenkonzentrationen 0,01, 0,1, 1,0 und 3,0 gegeben. Ferner ist angegeben, wie viele Chloratome durchschnittlich pro Zinnatom bei diesen Chlorionenkonzentrationen gebunden sind. Die Berechnung gründet sich auf folgendes:

Die totale Zinnkonzentration $[\text{Sn}]$ muß gleich der Summe der Konzentrationen aller anwesenden Stannoverbindungen sein.

$$[\text{Sn}] = \text{Sn}'' + \text{SnCl}' + \text{SnCl}_2 + \text{SnCl}_3' + \text{SnCl}_4'' =$$

$$\text{Sn}'' + K' \cdot \text{Sn}'' \cdot \text{Cl}' \cdot \frac{f'' \cdot f'}{f'} + K'' \cdot \text{Sn}'' \cdot \text{Cl}'^2 \cdot f'' \cdot f'^2 +$$

$$K''' \cdot \text{Sn}'' \cdot \text{Cl}'^3 \cdot \frac{f'' \cdot f'^3}{f'} + K'''' \cdot \text{Sn}'' \cdot \text{Cl}'^4 \cdot \frac{f'' \cdot f'^4}{f''}.$$

Hieraus:

$$\frac{\text{Sn}''}{[\text{Sn}]} = \frac{1}{1 + K' \cdot \text{Cl}' \cdot f'' + K'' \cdot \text{Cl}'^2 \cdot f'' \cdot f'^2 + K''' \cdot \text{Cl}'^3 \cdot f'' \cdot f'^2 + K'''' \cdot \text{Cl}'^4 \cdot f'' \cdot f'^4};$$

$$\frac{\text{SnCl}'}{[\text{Sn}]} = K' \cdot \text{Cl}' \cdot f'' \cdot \frac{\text{Sn}''}{[\text{Sn}]};$$

$$\frac{\text{SnCl}_2}{[\text{Sn}]} = K'' \cdot \text{Cl}'^2 \cdot f'' \cdot f'^2 \cdot \frac{\text{Sn}''}{[\text{Sn}]};$$

$$\frac{\text{SnCl}_3'}{[\text{Sn}]} = K''' \cdot \text{Cl}'^3 \cdot f'' \cdot f'^2 \cdot \frac{\text{Sn}''}{[\text{Sn}]};$$

$$\frac{\text{SnCl}_4''}{[\text{Sn}]} = K'''' \cdot \text{Cl}'^4 \cdot f'' \cdot f'^4 \cdot \frac{\text{Sn}''}{[\text{Sn}]}.$$

Es ist mit folgenden Komplexitätskonstanten gerechnet worden:

$$K' = 32, \quad K'' = 175, \quad K''' = 106, \quad K'''' = 30.$$

Die Werte für den Aktivitätskoeffizienten f' sind wie früher der Arbeit von SCATCHARD entnommen (l. c.), und f'' ist wie vorher nach der folgenden Formel berechnet:

$$-\log f = \frac{2}{4,41 + \frac{1}{\sqrt{\mu}}}.$$

Für beide ist mit einer Ionenstärke entsprechend der Chlorionenkonzentration gerechnet, ohne Berücksichtigung des Stannosalzes. Bei kleinen Stannosalzkonzentrationen ist der Fehler, der hierbei begangen wird, in jedem Falle unbedeutend.

Tabelle 5.

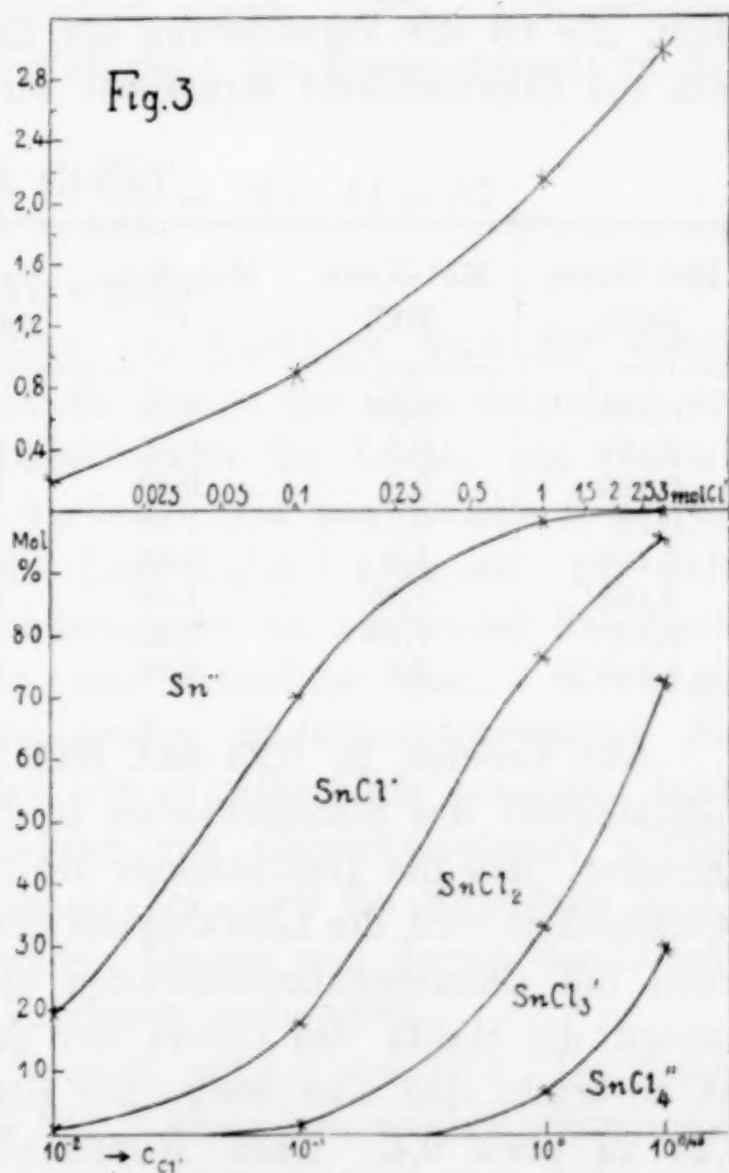
Verteilung des Zinns auf die verschiedenen Komplexen in Prozent.

$C_{Cl'}$	0,01 mol.	0,1 mol.	1 mol.	3 mol.
$Sn^{''}$	80,5	30,0	1,6	0,1
$SnCl'$	18,7	52,3	21,8	4,4
$SnCl_2$	0,8	16,6	43,7	23,4
$SnCl_3'$	0	1,1	26,4	42,5
$SnCl_4''$	0	0	6,5	29,6
kompl. geb. Cl pro Sn	0,20	0,89	2,14	2,97

In Fig. 3 ist eine graphische Darstellung dieser Zahlenwerte gegeben. Die Chlorionenkonzentrationen sind als Abszissen nach einer logarithmischen Skala abgetragen. Im obersten Teil des Diagramms gibt die Ordinate die mittlere Anzahl der komplex gebundenen Chloratome pro Zinnatom an. Im untersten Teil ergeben die Teile der Ordinaten, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kurven abgeschnitten werden, das Molekülprozent des Komplexes, dessen Namen in dem zugehörigen Feld eingetragen ist. Diese Methode zur Darstellung der Resultate für Komplexmessungen ist Professor BJERRUM's „Studien über Chromirhoda-nide IV“ entnommen.¹⁾

8. Ältere Untersuchungen.

Die Komplexbildung in Stannochloridlösungen ist früher bereits Gegenstand einer Untersuchung von YOUNG gewesen.²⁾ Er maß die Leitfähigkeit von Salzsäure verschiedener Stärke, sowie die



¹⁾ N. BJERRUM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **119** (1921), 192.

²⁾ W. YOUNG, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (1911), 21.

Veränderung, welche durch Zusatz von Stannochlorid hervorgerufen wurde. Bei Lösungen, deren molare Säurekonzentration geringer als 0,5 war, fand er, daß ein Zusatz von Stannochlorid die Leitfähigkeit erhöhte, während bei Säurekonzentrationen über 0,5 dieselbe erniedrigt wurde. Infolge von Fig. 3 sollte man gerade erwarten, daß ein Zusatz von Stannochlorid bei kleinen Chlorkonzentrationen ein Steigen der Leitfähigkeit bewirken müsse, indem sowohl Stannoionen als auch Chlorionen und SnCl^+ -Ionen entstehen.

Ein direkter Vergleich dieser Messungen mit den vorliegenden hat auf Grund der verschiedenartigen Versuchsbedingungen seine Schwierigkeit. Doch hat es immerhin Interesse, nachzuweisen, daß YOUNG's Messungen mit den meinigen nicht unvereinbar sind. In Tabelle 6 ist eine Zusammenstellung einzelner YOUNG'scher Resultate gegeben, die aus Tabelle 1 in obengenannter Arbeit entnommen sind. κ ist die gemessene spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm, $\Delta\kappa$ ist die Veränderung der Leitfähigkeit, welche durch Zusatz von Stannochlorid verursacht wird.

Tabelle 6.

Mol.-Konz. SnCl_2	Mol.-Konz. HCl	Mol.-Konz. Cl	$\kappa \cdot 10^3$ für reine HCl	$\kappa \cdot 10^3$ für HCl nach Zusatz von SnCl_2	$\Delta\kappa \cdot 10^3$
0,125	0,25	0,50	90	96	6,0
0,124	0,5	0,75	173,8	174,6	0,8
0,129	0,6	0,84	204,3	204,5	0
0,12	0,75	0,99	249,5	247,5	- 1,6
0,156	1,0	1,31	320,5	315,7	- 4,8
0,155	1,25	1,56	386,0	380,5	- 5,5
0,15	1,50	1,80	444,7	438,9	- 5,8
0,153	2,0	2,30	547,8	540,1	- 7,7

Aus Versuch in 0,25 mol. HCl berechnet sich die molekulare Leitfähigkeit des Stannochlorids in der Lösung zu 48, wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit der Salzsäure unverändert ist. In Wirklichkeit wird die Leitfähigkeit der Salzsäure etwas herabgesetzt, wenn die Chlorionenkonzentration steigt. Nimmt man an, daß nahezu die Hälfte des Chlors der Stannoverbindung in Ionenform ist, so ergibt sich eine Steigerung der Chlorionenkonzentration von 0,25 zu etwa 0,4. Nach KOHLRAUSCH und HOLBORN sollte ein Steigen der Salzsäurekonzentration von 0,25 bis 0,4 bei 25°C ein Herabsinken der molaren Leitfähigkeit von 366 bis 358 bewirken. Nimmt man dieses Sinken an, so berechnet sich die molare Leitfähigkeit des Stannochlorids zu 64. Dieser Wert zeigt recht gute

Übereinstimmung mit dem Wert, welchen man nach unserer Bestimmung des Komplexzustandes in der Lösung zu erwarten hat. Aus Fig. 3 geht hervor, daß bei einer Chlorionenkonzentration von 0,48% Zinn als Sn^{++} , 36,5% als SnCl^+ , 41,5% als SnCl_2 und 14% als SnCl_3^- vorhanden ist. Das undissoziierte SnCl_2 leitet nicht. Nach der Gleichung: $\text{SnCl}_2 + \text{K}^+ + \text{Cl}^- = \text{SnCl}_3^- + \text{K}^+$ soll weiter das Vorhandensein von SnCl_3^- die Leitfähigkeit nicht wesentlich verändern. Die Leitfähigkeitszunahme muß also eine Folge der gebildeten Sn^{++} - und SnCl^+ -Ionen sowie der neu hinzugekommenen Chlorionen sein. Von der Annahme ausgehend, daß die ersteren ungefähr wie Ca^{++} - und die zweiten ungefähr wie K^+ -Ionen leiten, kann man so die molekulare Leitfähigkeit des Stannochlorids in der genannten Lösung berechnen. Nach KOHLRAUSCH und HOLBORN hat 0,4 n- CaCl_2 bei 25° C eine molare Leitfähigkeit gleich 160, 0,4 n- KCl eine molare Leitfähigkeit gleich 119,5. Infolgedessen erhält man für die molare Leitfähigkeit des Stannochlorids in der Lösung:

$$160 \cdot \frac{8}{100} + 119,5 \cdot \frac{37}{100} = 13 + 44 = 57,$$

während YOUNG's Messungen 64 ergaben.

Mit steigender Konzentration von Salzsäure wird die Menge der Stannoionen abnehmen und die Menge der Chlorokomplexe zunehmen; die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zusatz von Stannochlorid muß deshalb geringer werden. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, nimmt die Erhöhung der Leitfähigkeit auch ab. Sie sinkt aber nicht nur gegen Null, sondern geht bei steigender Salzsäurekonzentration sogar schnell in eine Abnahme über. Wenn ein Zusatz von Stannochlorid bei großen Säurekonzentrationen die Leitfähigkeit so stark herabsetzt, wie es tatsächlich geschieht, kann das nicht allein mit der Bildung von Chlorokomplexen erklärt werden, sondern dies deutet darauf hin, daß die Komplexe SnCl_3^- und SnCl_4^{--} Wasserstoffionen binden können und darum der Lösung sowohl Wasserstoffionen als Chlorionen entnehmen.

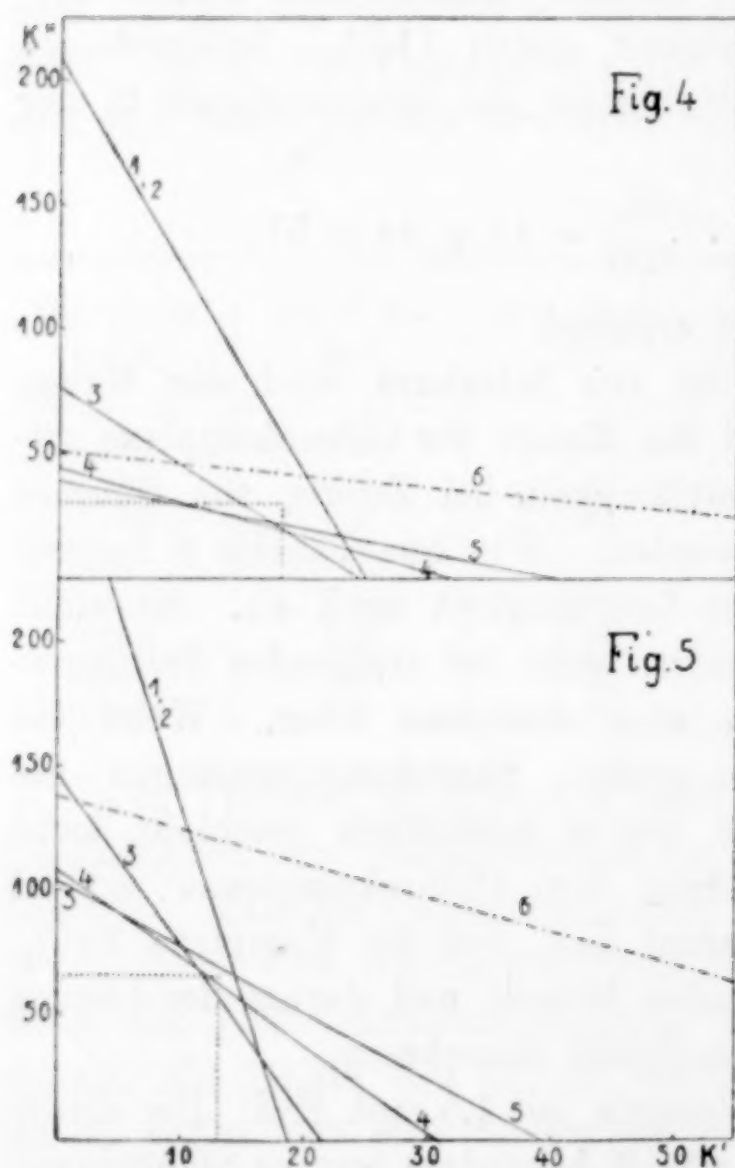
Betrachten wir z. B. den Versuch mit 1,5 mol. HCl : Bei dieser Chlorkonzentration soll es nach Fig. 3 besonders wenige Stannoionen geben. Von dem hinzugefügten Stannochlorid wird etwa der zehnte Teil in Form von SnCl^+ vorhanden sein, wodurch ein Chlorion abgespalten wird, ungefähr ein Drittel ist in Form von undissoziiertem SnCl_2 vorhanden, welches ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit ist, während über die Hälfte des Zinns als SnCl_3^- und SnCl_4^{--} vorhanden

ist. Diese Komplexverbindungen erhalten deshalb bei dieser Chlor-konzentration besonders große Bedeutung. Die Herabsetzung der Leitfähigkeit bei diesem Versuch ist ungefähr 1,3%. Wären 26% der komplexen Säuren SnCl_3H und SnCl_4H_2 undissoziiert, so würde das bei Annahme vollständig dissoziierter HCl genügend sein, um eine solche Verringerung der Leitfähigkeit zu bewirken.

9. Die Komplexitätskonstanten für Stannobromid und der Prozentinhalt von Stannokomplexen mit wechselnder Bromionenkonzentration.

Führt man entsprechende Berechnungen für die Bromversuche nach Tabelle 3 aus, so erweist es sich, wie bereits angedeutet, daß die Komplexbildung schwächer ist.

Der Schnittpunkt der Linien in Fig. 4 gibt als erste Annäherung $K' = 18$ und $K'' = 30$. Von Versuch 1 und 2 ist der Mittelwert benutzt worden. Die Lage der Linie für Versuch 6 mag wohl ihren Grund darin haben, daß hier auch ein Teil SnBr_3' gebildet wird. Mit Hilfe der Zahlen $K' = 18$ und $K'' = 30$ ist so ein genauere Wert unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten und mit korrigierten Bromionenkonzentrationen analog wie bei den Chlorversuchen berechnet worden. Fig. 5 ergibt als zweite Annäherung die Mittelwerte $K' = 13$ und $K'' = 65$. Auf Grund dieser



Werte ist so wiederum die Konzentration von Sn'' , von SnBr' und von SnBr_2 berechnet worden unter Anwendung der gefundenen Werte für f' , f'' und μ . Die Resultate gibt die Tabelle 7 wieder.

Tabelle 7.

Vers. Nr.	$a_{\text{Sn}^{++}}$	$C_{\text{Br}'}$	f'	f''	$C_{\text{Sn}^{++}}$	$C_{\text{SnBr}'}$	C_{SnBr_2}	$C_{\text{Sn}^{++}} + C_{\text{SnBr}'} + C_{\text{SnBr}_2}$
1, 2	0,00247	0,115	0,762	0,533	0,0046	0,0037	0,0012	0,0095
3	0,00113	0,321	0,688	0,476	0,0024	0,0046	0,0034	0,0104
4	0,000413	0,708	0,633	0,439	0,0009	0,0038	0,0054	0,0101
5	0,000283	1,006	0,613	0,427	0,00056	0,0031	0,0059	0,0096
6	0,0000481	2,002	0,602	0,407	0,00012	0,0013	0,0046	0,0060

Bei Versuch 6 muß man annehmen, daß schon eine bedeutende Menge SnBr_3' vorliegt. Setzt man voraus, daß das komplex gebundene Zinn, welches nicht als SnBr' und SnBr_2 enthalten ist, in Form von SnBr_3' vorliegt, so ergibt dieser Versuch einen Zahlenwert für K''' . Dieser gibt zusammen mit K' und K'' die Komplexitätskonstanten:

$$K_1 = \frac{C_{\text{SnBr}'}}{a_{\text{Sn}^{++}} \cdot C_{\text{Br}'}} = \frac{K'}{1} = 13;$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{SnBr}_2}}{C_{\text{SnBr}'} \cdot C_{\text{Br}'} \cdot f'^2} = \frac{K''}{K'} = 5;$$

$$K_3 = \frac{C_{\text{SnBr}_3'}}{C_{\text{SnBr}_2} \cdot C_{\text{Br}'}} = \frac{K'''}{K''} = 0,44.$$

Wie bei den Chlorversuchen ist der Prozentinhalt von Stannokomplexen in Lösungen mit 0,01, 0,1, 1 und 3 molarer Bromionenkonzentrationen berechnet und in Tabelle 8 angegeben. Es ist mit den Komplexitätskonstanten: $K' = 13$, $K'' = 65$, $K''' = 29$ und mit den bereits früher benutzten f'' -Werten gerechnet. Die Werte für f' sind durch Interpolation der Werte von HARNED und DOUGLAS (l. c.) gefunden.

Tabelle 8.

Verteilung des Zinns auf die verschiedenen Komplexen in Prozent.

$C_{\text{Br}'}$	0,01 mol.	0,1 mol.	1 mol.	3 mol.
Sn^{++}	91,1	52,0	4,7	0,45
SnBr'	8,6	36,7	25,9	7,05
SnBr_2	0,3	10,8	48,0	39,4
SnBr_3'	0	0,5	21,4	53,1
kompl. geb. Br pro Sn	0,09	0,60	1,86	2,45

Fig. 6 gibt eine graphische Darstellung dieser Werte nach demselben Prinzip wie für die Chlorversuche. Vergleicht man bei Fig. 3 und Fig. 6 die Kurven, so sieht man, daß sie tiefer liegen für die Brom- als für die Chlorverbindungen. Die Menge der Stannoionen ist in Lösungen von Stannochlorid kleiner als in

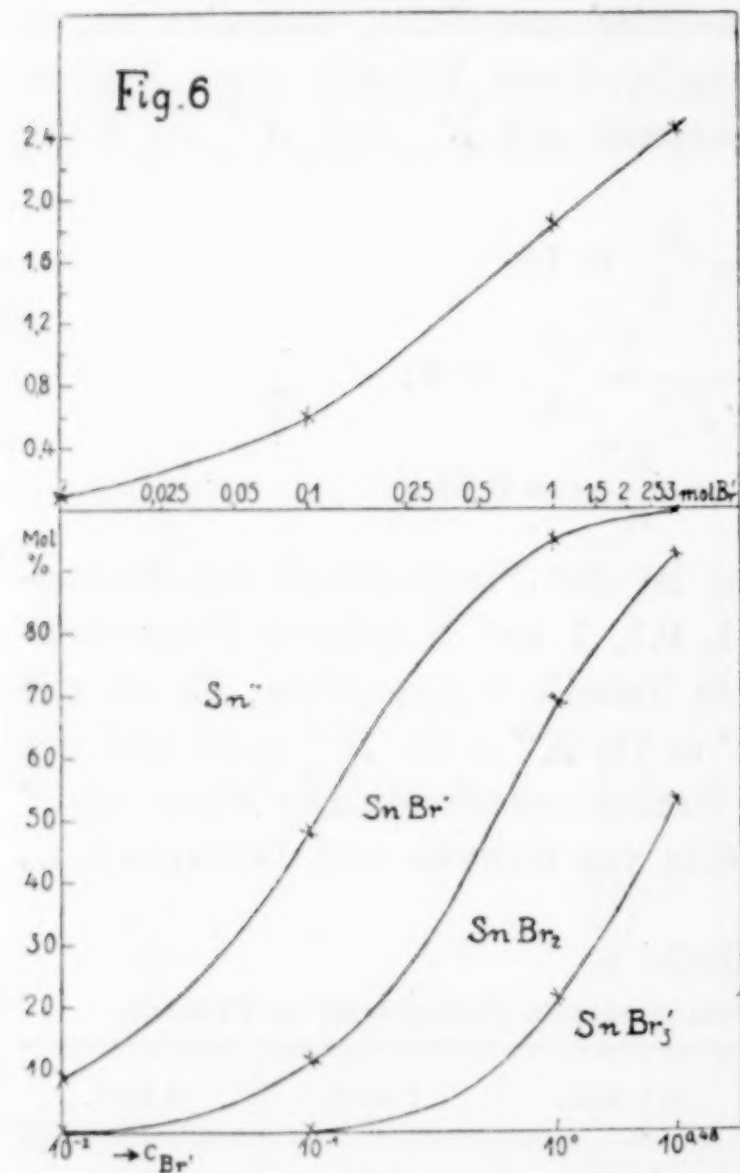
Lösungen von Stannobromid, während die Menge des SnCl_3' in Lösungen von Stannochlorid bei einer gegebenen Chlorionenkonzentration weit größer ist als die Menge des SnBr_3' in Lösungen von Stannobromid bei entsprechender Bromionenkonzentration.

10. Schlußbemerkung.

Wie bereits erwähnt wurde, sind GOLDSCHMIDT und seine Mitarbeiter auf Grund kinetischer Messungen zu dem Resultat ge-

kommen, daß es bei einer Reihe von Reduktionen mit Stannochlorid komplexe Stannoverbindungen sind, welche die Reduktion bewirken. Sie sehen das Ion SnCl_3' als eigentliches reduzierendes Agens an. Diese Auffassung wurde durch die Beobachtung gestützt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei den besprochenen Versuchen mit ziemlich großer Annäherung proportional mit der Chloridkonzentration, dagegen unabhängig von der Säurekonzentration wächst. Wird ein großer Teil der Säure durch Salz ersetzt, so verändert sich die Geschwindigkeit kaum.

Die Annahme, daß SnCl_3' vorzugsweise bei der Reduktion mit Stannochlorid wirk-



sam ist, wird durch die vorliegenden Versuche gestützt. Die Reduktion kann nicht den Stannoionen zugeschrieben werden, da ihre Menge nicht der Chlorionenkonzentration proportional ansteigt, sondern im Gegenteil mit ihr schnell abnimmt. Die Menge des SnCl^+ und des SnCl_2 steigt auch nicht mit der Chlorionenkonzentration an. Die Menge des SnCl_3' wächst aber, wie bereits erwähnt, bei den angewandten Chloridkonzentrationen annäherungsweise proportional mit der Chlorionenkonzentration.

Wenn das Stannobromid viele Male schneller als das Stannochlorid reduziert, so ist dies der stärker reduzierenden Wirkung der Bromokomplexe zuzuschreiben. Vorliegende Potentialmessungen beweisen nämlich deutlich, daß der Grund zu der kräftig reduzierenden Wirkung des Stannobromids nicht darin liegt, daß es besonders stark komplex ist. Die Komplexbildung ist ja im Gegenteil weniger ausgeprägt bei den Bromiden als bei den Chloriden.

Einige Messungen der Geschwindigkeit, womit Stannochlorid und Stannobromid in sauren Lösungen von der Luft oxydiert wurden, zeigten deutlich, daß auch die Oxydierungsgeschwindigkeit mit Luft weit größer für Bromide als für Chloride ist.

Zusammenfassung.

1. Das Potential Sn/Sn'' ist in Lösungen von Stannoperchlorat gemessen worden. Mit Hilfe dieser Messungen ist das Normalpotential Sn/Sn'' gleich 0,1359 gefunden.

2. Das Potential Sn/Sn'' ist in 0,01 mol. Stannochlorid- und Stannobromidlösungen mit steigender Halogenkonzentration gemessen worden. Hieraus ergibt sich eine starke Abnahme der Aktivität der Stannoionen mit wachsender Aktivität der Halogenionen.

3. Aus den Resultaten der Potentialmessungen sind die Komplexitätskonstanten:

$$\frac{C_{\text{SnCl}}}{a_{\text{Sn}''} \cdot C_{\text{Cl}'}} = 32; \quad \frac{C_{\text{SnCl}_2}}{C_{\text{SnCl}} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot f'^2} = 5,5; \quad \frac{C_{\text{SnCl}_3'}}{C_{\text{SnCl}_2} \cdot C_{\text{Cl}'}} = 0,6;$$

$$\frac{C_{\text{SnCl}_4''} \cdot f''}{C_{\text{SnCl}_3'} \cdot C_{\text{Cl}'} \cdot f'^2} = 0,3 \quad \text{und} \quad \frac{C_{\text{SnBr}}}{a_{\text{Sn}''} \cdot C_{\text{Br}'}} = 13;$$

$$\frac{C_{\text{SnBr}_2}}{C_{\text{SnBr}} \cdot C_{\text{Br}'} \cdot f'^2} = 5; \quad \frac{C_{\text{SnBr}_3'}}{C_{\text{SnBr}_2} \cdot C_{\text{Br}'}} = 0,44$$

berechnet worden.

4. Mit Hilfe der Komplexitätskonstanten wurden die Molekülprozentage der verschiedenen Stannokomplexe in Lösungen mit wachsenden Halogenionenkonzentrationen berechnet. Die Fig. 3 und 6 geben eine graphische Darstellung dieser Zahlenwerte.

5. Ein Vergleich zwischen den Resultaten dieser Messungen und einigen Leitfähigkeitsmessungen von YOUNG zeigt, daß YOUNG's Messungen und die meinigen nicht unvereinbar sind.

6. Nach den vorliegenden Untersuchungen wächst die Konzentration der Komplexe SnCl_3' und SnBr_3' in einem gewissen Konzentrationsgebiet annähernd proportional der Halogenionenkonzentration.

tration. Die Vermutung, die früher von H. GOLDSCHMIDT ausgesprochen worden ist, daß es diese Komplexe sind, die in sauren Lösungen das eigentlich reduzierende Agens sind, wird dadurch gestützt.

Vorliegende Arbeit ist im Chemischen Laboratorium der Kgl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule Kopenhagen ausgeführt worden. Es ist mir eine Freude, dem Leiter des Instituts, Professor Dr. N. BJERRUM für sein wohlwollendes Interesse und seine lehrreiche Anleitung zu danken.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Kgl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1928.

Vorkommen und Nachweis der Platinmetalle in norwegischen Gesteinen. II.

VON GULBRAND LUNDE UND MIMI JOHNSON.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der von dem Einen von uns angefangenen Untersuchungen über die Möglichkeit eines Nachweises und einer quantitativen Bestimmung der Platinmetalle in edelmetallarmen Gesteinen.¹⁾

Die Untersuchungen sind im wesentlichen mit Hilfe der Mittel von „Statens Råstoffkomité“ auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT ausgeführt worden, und das Material zu den Untersuchungen wurde uns größtenteils vom Herrn Prof. GOLDSCHMIDT zur Verfügung gestellt, zum Teil aber auch vom Direktor des Mineralogisch-Geologischen Museums Oslo, Prof. J. SCHETELIG, wofür wir den beiden Herren unseren besten Dank aussprechen.

Herrn Prof. GOLDSCHMIDT sind wir außerdem noch für wertvolle Ratschläge und für sein lebhaftes Interesse an der vorliegenden Arbeit, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

I. Methodisches.

In einer vorläufigen Mitteilung hat der Eine von uns (G. LUNDE)²⁾ eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen Platin in Gesteinen und Mineralen beschrieben. Die ausführliche Beschreibung der Versuche mit einer Reihe von Beleganalysen ist in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden.³⁾ Eine Reihe neuer Erfahrungen über die praktische Anwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung des Platins sowie Methoden zur Bestimmung von Silber, Gold und Palladium sind später an anderer Stelle veröffentlicht worden.⁴⁾ Es ist nun diese Methode weiter entwickelt, und auch eine Reihe von Trennungsversuchen durchgeführt worden. Auch werden bei der

¹⁾ I. Mitteilung vgl. G. LUNDE, Über das Vorkommen des Platins in norwegischen Gesteinen und Mineralien. Beitrag zur Geochemie der Platinmetalle. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 1—20.

²⁾ G. LUNDE, *Mikrochemie* **5** (1927), 16.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 1.

⁴⁾ G. LUNDE, *Mikrochemie* **5** (1927), 102.

Bestimmung von relativ größeren Edelmetallmengen gewisse Modifikationen notwendig.

Wie in der ersten Mitteilung beschrieben wurde, gründet sich die Methode auf das mikroskopische Ausmessen der rundgeschmolzenen Edelmetallperle. HARKORT¹⁾ war der erste, der das Gewicht von Edelmetallperlen durch Ausmessung ihres Volumens bestimmte. Später wurde die Methode von PLATTNER²⁾ weiter entwickelt, und er hat eine Skala konstruiert, wonach das Gewicht aus dem Durchmesser bestimmt werden kann. Die Verwendung dieser Skala ist aber begrenzt. J. S. CURTIS³⁾ gibt deshalb eine Formel an zur Berechnung des Gewichtes von Silberperlen aus dem horizontalen Durchmesser unter Berücksichtigung, daß die Perle durch ihr Gewicht gegen die Kapellengrube flachgedrückt wird. CHR. A. MÜNSTER⁴⁾ rechnet mit einer vereinfachten Formel für das Volumen

$$V = \frac{\pi}{6} D^3 \left(1 \div \frac{D}{2} \right),$$

die für $D < 0,4$ mm genügend genau ist.

Auch L. WAGONER⁵⁾ hat eine etwas geänderte Formel zur Bestimmung des Gewichtes vorgeschlagen.

Der Vorschlag, bei dem Ausmessen der Perlen das Mikroskop zu verwenden, stammt von V. GOLDSCHMIDT⁶⁾ (Heidelberg). Er empfiehlt auch, die Edelmetallkörner vor dem Ausmessen auf Holzkohle rundzuschmelzen. Dadurch nehmen sie annähernd Kugelform an, und die Berechnung des Gewichtes kann ohne Anwendung komplizierter Formeln erfolgen.

Bei diesem Rundschmelzen treten aber, besonders beim Silber, erhebliche Verluste auf. Auch muß das Umschmelzen oft mehrmals wiederholt werden, bis die Form tadellos wird.

G. F. GOYDER⁷⁾ war, soweit wir finden konnten, der erste, der ein Verfahren zum Rundschmelzen der Edelmetallkörner in einer

¹⁾ Probierkunst mit dem Lötrohre, Freiberg 1927.

²⁾ F. KOLBECK, PLATTNER's Probierkunst mit dem Lötrohre, 8. Aufl. Leipzig 1927, S. 27.

³⁾ *Sixth Annual Report of the U. S. Geol. Survey*, S. 329 (1884); vgl. auch J. S. CURTIS, Silver-Lead Deposits of Eureka, Nevada, *U. S. Geol. Survey* 1884, S. 120 ff.

⁴⁾ *Norsk Teknisk Tidsskrift* 10 (1892), 13.

⁵⁾ *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.* 31 (1901), 798.

⁶⁾ *Z. anal. Chem.* 16 (1877), 434.

⁷⁾ *Chem. News* 70 (1891), 194, 202.

Borsäureperle angibt. Diese Methode wurde von J. R. DON¹⁾ angewandt und später von F. HABER und J. JAENICKE²⁾ zu hoher Vollkommenheit entwickelt.

Ist die Perle so groß, daß sie sich nicht mehr tadellos rundschmelzen läßt, kann sie auf der KUHLMANN-Waage oder auf der verfeinerten NERNST-Waage von EMICH³⁾ gewogen werden. Mit dieser letzten Waage können Wägungen mit einer Genauigkeit von 0,1—0,3 γ , d. h. $1-3 \cdot 10^{-7}$ g ausgeführt werden.

Die Bestimmung des Gewichtes aus dem Durchmesser.

Die Berechnung des Gewichtes der Metallkugeln aus dem Durchmesser erfolgt nach der Gleichung

$$P = \frac{\pi}{6} \rho D^3, \quad (1)$$

worin P das Gewicht, ρ die Dichte und D den Diameter der Kugel darstellen. Es ist zweckmäßig, wenn eine größere Reihe von Bestimmungen ausgeführt werden, das Gewicht für eine bestimmte Dichte als Funktion des Diameters graphisch darzustellen, damit man für jeden Durchmesser das Gewicht gleich ablesen kann. Noch praktischer ist es aber, die Funktion in einem Koordinatensystem mit doppelter logarithmischer Teilung darzustellen, worauf in der ersten Mitteilung bereits hingewiesen wurde.⁴⁾ Aus Gleichung (1) erhalten wir:

$$\log P = 3 \cdot \log D + \log \frac{\pi}{6} \rho. \quad (2)$$

Da $\log \pi \rho / 6$ eine Konstante ist, so wird die Funktion mit logarithmischer Teilung beider Koordinatenachsen eine gerade Linie darstellen.

Die mikroskopische Ausmessung der Edelmetallperlen muß mit größter Sorgfalt erfolgen, denn wie die Gleichung (1) lehrt, ändert sich das Gewicht mit der dritten Potenz des Diameters. Um den Fehler bei der Bestimmung des Diameters zu verringern, arbeiten wir deshalb mit möglichst starker Vergrößerung. Hier wird aber

¹⁾ J. R. DON, *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.* **27** (1897), 564; Ref. *Z. prakt. Geol.* 1898, 357.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 156.

³⁾ *Monatsh. f. Chem.* **36** (1915), 412 sowie F. EMICH, Methoden der Mikrochemie, ABDERHALDEN's Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden I **3**, S. 233ff.; F. EMICH, Einrichtung und Gebrauch der zu chemischen Zwecken verwendbaren Mikrowagen, ABDERHALDEN's Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden **9** (1919), 55—147, besonders 93ff.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 15; vgl. auch *Mikrochemie* **5** (1927), 105.

sehr bald eine praktische Grenze gesetzt. Erstens besitzt die Edelmetallperle selten theoretische Kugelform, weshalb das Bild, das wir im Mikroskop betrachten, nicht eine theoretische Kreisfläche darstellt. Aus demselben Grund liegt der Umriß des „Kreises“ nicht immer in einer Ebene, weshalb die Kreislinie nicht gleichzeitig überall scharf gesehen werden kann. Es ist schon deshalb zwecklos, die Genauigkeit der Ablesung über eine gewisse Grenze hinauszutreiben.¹⁾

Theoretisch gibt es zwar keine Grenze der erreichbaren Vergrößerung; wir müssen aber die mögliche Vergrößerung nicht mit der Auflösungsgrenze verwechseln. Nach E. M. NELSON²⁾ ist das praktische Auflösungsvermögen gleich $2 N \cdot \lambda / 1.32$, wo $N \lambda$ die numerische Apertur, λ die Wellenlänge darstellt. E. M. CHAMOT³⁾ gibt die Größe des kleinsten Partikels, das im durchfallenden Licht klar gesehen werden kann, zu $0,2 \mu$ an. Wir können also nicht hoffen, die Ausmessung mit größerer Genauigkeit durchführen zu können, als $\pm 0,2 \mu$. W. A. ROGERS⁴⁾ gibt auch an, daß es unmöglich ist, Längenmessungen mit größerer Genauigkeit als $\pm 0,2 \mu$ auszuführen.

Nach M. D. EWELL⁵⁾ werden aber bei einer Serie von Messungen Werte erhalten, die untereinander um weniger als $0,1 \mu$ differieren, ja unter ganz besonders günstigen Bedingungen um weniger als $0,05 \mu$. Die Genauigkeitsgrenze ist natürlich von dem Auflösungsvermögen des angewandten Objektivs abhängig. Nach CHAMOT⁶⁾ werden mikrometrische Messungen, bei mäßiger Vergrößerung ausgeführt, in der Regel genauer, als die bei sehr großer Vergrößerung ausgeführten.

Soll die größtmögliche Genauigkeit der Ausmessung erreicht werden, arbeitet man am besten mit einem Mikrometerokular.⁷⁾ Der Wert eines Skalenteils wird für die verwendeten Objektive durch Vergleich mit einer Objektmikrometerskala ermittelt. Am besten arbeitet man mit einem Haarkreuzokular und Mikrometerschraube.

¹⁾ Bei sehr kleinen Perlen ($D < 20 \mu$), wo die theoretische Kugelform annähernd erreicht ist, wird man die größtmögliche Genauigkeit bei der Ablesung erstreben.

²⁾ *J. Roy. Micr. Soc.* 1906, 521.

³⁾ *Elementary Chemical Microscopy*, 2 Ed., N. Y. 1921, S. 17.

⁴⁾ *Proc. Am. Soc. Microsc.* 1883, 198.

⁵⁾ *J. Roy. Micr. Soc.* 1910, 537; vgl. auch E. M. NELSON, *J. Roy. Micr. Soc.* 1910, 696

⁶⁾ E. M. CHAMOT, l. c. S. 176; referiert bei A. BENEDETTI-PICHLER, *Mikrochemie* 3 (1925), 126.

⁷⁾ Eine eingehende Beschreibung der verschiedenen mikrometrischen Meßmethoden findet man bei CHAMOT, l. c., S. 172 ff.

Für die praktischen Zwecke bei der hier beschriebenen Methode wurde keine größere Genauigkeit der Ablesung als $\pm 0,5 \mu$ angestrebt. Bei unseren Bestimmungen arbeiten wir mit Objektiv Nr. 7 oder Nr. 9 und Wasserimmersion, und Okular Nr. 4 mit Mikrometer-einteilung von F. FUESS, Berlin-Steglitz.

Bei der Ausmessung wurde stets mit parallelem Licht gearbeitet, da beim Einschalten der Kondensorlinse kein so scharfes Bild erhalten werden kann. Die Perle soll im Zentrum des Gesichtsfeldes liegen, da zu den Seiten Interferenzfarben auftreten, die die Ausmessung stören.

Wenn wir die Genauigkeit der Ablesung kennen, können wir die Genauigkeit bei der Bestimmung des Gewichtes berechnen.

Aus der Gleichung

$$P = \frac{\pi}{6} D^3 \varrho \quad (1)$$

erhalten wir durch Differenziation für die absolute Genauigkeit von P :

$$dP = d \frac{\pi}{6} D^3 \varrho = \frac{\pi}{2} D^2 \varrho \cdot dD, \quad (3)$$

oder da $\frac{\pi}{2} \varrho \cdot dD$ bei einer gegebenen Genauigkeit der Ablesung dD konstant ist:

$$dP = k \cdot D^2. \quad (4)$$

Die absolute Genauigkeit ist proportional D^2 .

Aus Gleichung (4) geht hervor, daß die Kurve eine Parabel darstellt. Die Genauigkeit beträgt für eine Platinkugel mit einem Kugeldurchmesser von 30μ $\Delta P = \pm 15 \cdot 10^{-9} \text{ g}$, für 40μ erhalten wir $\Delta P = \pm 27 \cdot 10^{-9} \text{ g}$, wenn für die Genauigkeit der Ablesung $\Delta D = 0,5 \mu$ gesetzt wird.

Uns interessiert aber die relative Genauigkeit mehr als die absolute. Aus den Gleichungen (1) und (3) erhalten wir die relative Genauigkeit:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\pi D^2}{2P} dD = \frac{3}{D} \cdot dD, \quad (5)$$

oder, da $3 \cdot dD$ bei gegebener Genauigkeit der Ablesung dD konstant ist,

$$\frac{dP}{P} = \frac{k}{D}. \quad (6)$$

Die relative Genauigkeit ist umgekehrt proportional D . Die Kurve stellt eine Hyperbel dar. Man bemerkt, daß die relative Genauigkeit erst bei einem Durchmesser von 6μ , d. h. $12 dD$ 25% beträgt, und mit steigendem Durchmesser langsam abnimmt. Bei 30μ beträgt

sie immer noch 5⁰/₀, bei 40 μ etwas weniger als 4⁰/₀, alles unter der Voraussetzung, daß die Genauigkeit der Ablesung $\Delta D = 0,5 \mu$ beträgt.

Die Untersuchung von Gesteinen und Mineralen.

Handelt es sich um die Bestimmung der Edelmetalle in einem Gestein oder Mineral, so wird das feinstgepulverte Material wie bei der üblichen dokimastischen Methode mit einer Bleiverbindung verschmolzen. Da die Möglichkeit besteht, daß das Edelmetall gediegen als Flitter im Gestein verteilt vorliegen könnte, so wird das Material nicht gesiebt, sondern im Achatmörser nur feinst verrieben. Kleine duktile Metallflitter könnten beim Verreiben flachgedrückt und beim Absieben zurückgehalten werden. In der ersten Mitteilung wurde die folgende Zusammensetzung der Schmelze angegeben:

Gesteinsprobe	1 g
Bleiacetat, p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	2 g
Borax, geschmolzen, gepulvert.	2 g

Diese Zusammensetzung hat sich in den meisten Fällen bewährt. Bei eisenoxydreichen Materialien empfiehlt es sich noch Quarzpulver hinzuzufügen, und wir geben der Schmelze die folgende Zusammensetzung, die sich auch bei Nickelerzen, Pyriten usw. bewährt hat:

Gesteinsprobe	1 g
Quarzpulver	1 g
Bleiacetat, p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	4 g
Borax, geschmolzen, gepulvert.	3 g

Bei sehr schwer schmelzbaren Gesteinen kann die Quarzmenge noch weiter erhöht und die Menge der Probe noch verkleinert werden.

Es ist selbstverständlich, daß sulfidische und arsenhaltige Erze vorher geröstet werden müssen.

Die Edelmetallgehalte vieler Gesteine sind oft so gering, daß man bei einer Einwage von 1 g die erhaltenen Perlen oft schwer verarbeiten kann. Wir haben es deshalb vorgezogen, in solchen Fällen mit 2 g Material zu arbeiten und der folgenden Zusammensetzung der Schmelze:

Gesteinsprobe	2 g
Bleiacetat, p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	4 g
Borax, geschmolzen, gepulvert.	3 g

Bei einzelnen Mineralien mit großen Edelmetallgehalten kann man natürlich weit geringere Einwägen verwenden. Bruchteile eines Milligrammes von einem Mineral mit einigen Prozenten Edelmetall genügen für die quantitative Bestimmung derselben.

Sämtliche Reagenzien müssen möglichst edelmetallfrei sein. Eine Prüfung verschiedener Bleipräparate ergab die in Tabelle 1 zusammengestellten Zahlen, wobei einige Zahlen aus der ersten Mitteilung wiederholt sind. Es wurde stets mit Bleiacetat p. a. gearbeitet und Blei „Kahlbaum“ in Stangen. Wünscht man für gewisse Zwecke die Bleipräparate noch weiter zu reinigen, kann dies durch Elektrolyse¹⁾ oder durch längeres Erwärmen einer Bleiacetatlösung mit Thioessigsäure²⁾ erfolgen.

Tabelle 1.

Nr.	Probe	Unters. g	Ag in 1 g
1	Probierblei, unbekannter Herkunft (von der Firma Nerlien in Oslo bezogen) .	1,25	5,6 · 10 ⁻⁶
2	Probierblei, gekörnt, für Probieranalyse (KAHLBAUM)	0,9	7,8 · 10 ⁻⁶
3	Blei „Kahlbaum“ in Stangen	5	0,011 · 10 ⁻⁶
4	Probierblei in Kugeln (Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.)	2	0,36 · 10 ⁻⁶
5	Dasselbe, andere Probe	2	0,84 · 10 ⁻⁶
6	Dasselbe, andere Probe	2	1,29 · 10 ⁻⁶
7	Bleiglätte für Probieranalyse (von Nerlien bezogen)	2	2,5 · 10 ⁻⁶
8	Bleiglätte für Probieranalyse, andere Probe	2	1,7 · 10 ⁻⁶
9	Bleiglätte für Probierzwecke (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt) . . .	100	4,75 · 10 ⁻⁶ + 0,061 · 10 ⁻⁶ Au
10	Bleiacetat, krist., D. A. B. 5 (MERCK) .	2	0,13 · 10 ⁻⁶
11	Bleiacetat, p. a. (MERCK)	2	0,09 · 10 ⁻⁶
12	Bleiacetat, p. a. (MERCK)	2	0,0035 · 10 ⁻⁶
13	Bleiacetat, p. a. (MERCK)	2	0,006 · 10 ⁻⁶
14	Bleiacetat, p. a. (KAHLBAUM)	10	0,0027 · 10 ⁻⁶
15	Bleiacetat, p. a., andere Probe	20	0,011 · 10 ⁻⁶
16	Bleiacetat, p. a., andere Probe	20	0,006 · 10 ⁻⁶

Tabelle 2 enthält die Silbergehalte einiger in Frage kommender Reagenzien. Man bemerkt, daß Borax, p. a., von KAHLBAUM die zehnfache Menge Silber von der des Präparats der Gold- und Silberscheideanstalt aufweist; es ist möglich, daß das Schmelzen des reinsten Borax in Silberschalen erfolgt, wobei eine geringe Menge Silber in Lösung geht. L. WAGONER hat auch in den meisten Reagenzien Silber gefunden, so findet er im Natriumkarbonat, krist.

¹⁾ L. WAGONER, l. c., konnte den Silbergehalt des Bleis durch Elektrolyse auf 0,047 · 10⁻⁶ g pro g herabdrücken.

²⁾ F. HABER und J. JAENICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 162.

(MERCK) $3 \cdot 10^{-6}$ g pro Gramm, in KCN $2,605 \cdot 10^{-9}$ g Ag und $0,147 \cdot 10^{-9}$ g Au pro Gramm.

Tabelle 2.

Nr.	Probe	Unters. g	Ag in 1 g
1	Kalium-Natriumcarbonat, p. a. (KAHLBAUM)	4	$0,009 \cdot 10^{-6}$
2	Borax, geschmolzen, p. a. (KAHLBAUM) .	4	$0,31 \cdot 10^{-6}$
3	Borax, geschmolzen, gepulvert (von der Firma Nerlien in Oslo bezogen) . . .	4	$0,1 \cdot 10^{-6}$
4	Borax, geschmolzen, gepulvert (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt) . . .	4	$0,036 \cdot 10^{-6}$

In einigen Fällen, wo durch die mikrodokimastische Methode größere Edelmetallmengen nachgewiesen waren, sind auch die gewöhnlichen Makromethoden zur Anwendung gekommen. Wir haben in diesen Fällen stets die Ergebnisse der Mikrobestimmung durch die gewöhnlichen Probiernethoden bestätigt gefunden. Für die Trennung des Silbers und Goldes der beim Abtreiben gewonnenen Perlen haben wir Halbmikromethoden ausgearbeitet, worüber weiter unten berichtet wird.

Es seien hier nur einige Erfahrungen über die zweckmäßige Zusammensetzung der Schmelze beim Aufschließen von eisen- und chromreichen Mineralien gegeben, was uns anfangs einige Schwierigkeiten bereitete.

Bei der Untersuchung von eisenreichen Mineralien, beispielsweise Pyriten, haben wir der Schmelze die folgende Zusammensetzung gegeben:

Geröstetes Erz	25 g
Quarz	30 g
Kalium-Natriumcarbonat	50 g
Borax	25 g
Bleiglätte	100 g
Kaliumbitartrat	15 g

Bei der Untersuchung von Chromiten muß die Menge der Flußmittel noch weiter erhöht werden, damit eine leicht flüssige Schlacke erhalten werden kann. Wir haben mit Erfolg die nachstehende Zusammensetzung der Schmelze verwendet:

Erz (Chromit)	25 g
Quarz	75 g
Kalium-Natriumcarbonat	150 g
Borax	50 g
Bleiglätte	150 g
Kaliumbitartrat	30 g

Der Hauptnachteil beim Arbeiten mit diesen großen Reagenzienmengen liegt darin, daß große Edelmetallmengen in die Analyse hineingeführt werden, deren Menge gegebenenfalls die der Probe weit übertreffen kann und eventuell verdecken. An einer vollständigen Befreiung so großer Reagenzienmengen von den letzten Gold- und Silberspuren ist in einem gewöhnlich eingerichteten Laboratorium überhaupt nicht zu denken. Wir haben aber wiederholt durch Blindversuche den Edelmetallgehalt unserer Beschickung ermittelt, und stets in Abzug gebracht.

Das Schmelzen der Probe und Abtreiben des Bleis erfolgt genau nach dem in der ersten Mitteilung angegebenen Verfahren.

Es ist noch zu bemerken, daß beim Feintreiben des letzten Bleikönigs bei gewissen Gesteinen und Erzen noch erhebliche Mengen von unedlen Metallen im Bleiregulus zurückbleiben. Das ist bei Nickel- und Kupfererzen der Fall, aber ganz besonders, wie wir feststellen konnten, bei chromhaltigen Gesteinen, Chromiten.

Man erkennt sofort am Aussehen der sich ausbreitenden Schlackenschicht beim letzten Feintreiben, ob unedle Metalle dabei sind. Bei Anwesenheit von Kupfer und Nickel zeigt die Schlacke eine dunklere, bei großen Mengen grauschwarze Farbe, während sie bei Gegenwart von Chrom durch Bleichromat intensiv gelb gefärbt wird.

Man unterbricht in diesen Fällen das Treiben, setzt noch eine kleine Menge (etwa 0,1 g) edelmetallfreies Blei zu, und treibt von neuem ab. Dieser Bleizusatz ist event. noch ein- bis zweimal zu wiederholen. Besonders bei Chromiten ist dieses wiederholte Abtreiben notwendig, um ein tadelloses Edelmetallkorn zu erhalten.

Durch das wiederholte Abtreiben vergrößern wir die Schlackenmenge, und die Gefahr, daß Edelmetalle verschlackt werden können, wird ebenfalls größer. Über die Verteilung der verschiedenen Edelmetalle zwischen Blei- und Silicatschmelzfluß wissen wir noch sehr wenig; es ist aber klar, daß diese Metalle auch eine gewisse Tendenz zur Verschlackung aufweisen müssen, die mit ihrer Sauerstoffaffinität in Zusammenhang steht, und daß sich bei einer bestimmten Zusammensetzung der Schlacke auch eine bestimmte Verteilung der Edelmetalle auf Blei- und Silicatschmelzfluß einstellen wird. Um die Verluste durch Verschlacken möglichst gering zu gestalten, wird dann die Schlacke mit einem Bleisalz und Reduktionsmittel erneut verschmolzen. Die in der ersten Schlacke zurückgebliebene Edelmetallmenge verteilt sich dann wieder auf Blei- und Silicatschmelzfluß.¹⁾

¹⁾ Zufügung während der Korrektur: Neuere, noch nicht ganz abgeschlossene Versuche von dem einen von uns (M. JOHNSON) haben gezeigt, daß bei sehr

Beim Herauspräparieren der kleinen Edelmetallkörner diene ein stereoskopisches Präpariermikroskop von ZEISS¹⁾ mit Dermatoskopgestell. Wir arbeiteten mit einem Okularpaar Huygens $7\times$ oder $10\times$, und Objektivpaar 6, wobei mit einem Objektivabstand von 32 mm eine Vergrößerung von 42 bzw. 60 erreicht wird, mit einem Sehfeld von 3,2 bzw. 1,4 mm.

Für die Präparation wurden angeschliffene Nähnadeln verwendet. Es ist darauf zu achten, daß die Präparation nicht trocken erfolgt, und daß die Schlackenschicht während dem Präparieren durch Abwischen mit Benzol von dem aus der Nadel stammenden Stahlstaub von Zeit zu Zeit gereinigt wird.

Bei der Bestimmung des Silbers hat man ganz besonders darauf zu achten, daß die Porzellanschale beim letzten Abtreiben sofort nach dem Blick gekühlt wird, damit keine Verluste auftreten. Das Rundschmelzen des Silberkornes in der Borsäureperle hat auch möglichst rasch zu erfolgen, da das Silber bei der Temperatur der Gebläseflamme sich in Borsäure rasch löst.

Bei richtigem Arbeiten erhält man aber gute Resultate.

$0,51 \cdot 10^{-6}$ g Silber aus einer frisch hergestellten Lösung herausgenommen, wurde in der üblichen Weise mit Bleiacetat verschmolzen, und ergab $0,50 \cdot 10^{-6}$ g Ag. Die Perle war 15 Sekunden in Borsäure in der Gebläseflamme rundgeschmolzen worden.

Bei der Bestimmung des Silbergehaltes einer Lösung fanden wir unabhängig voneinander in dem gleichen Volumen $3,62 \cdot 10^{-6}$ g.

Die Bestimmung des Goldes

ist sehr zuverlässig. Da aber eine Verunreinigung der Goldperle mit Silber nicht zu vermeiden ist, muß die Goldperle stets in Borsäure bis zur Konstanz geschmolzen werden. Man vergleiche hierzu die Belegeanalysen in der ersten Mitteilung.²⁾

$2,56 \cdot 10^{-6}$ g Au wurden als Lösung zu einer Schmelze der üblichen Zusammensetzung gesetzt und $2,65 \cdot 10^{-6}$ g Au wiedergefunden.

geringen Silbermengen ein immerhin beträchtlicher Prozentsatz beim ersten Verschmelzen in der stark Kali- und Natron-haltigen Schlacke zurückbleibt, weshalb bei der Ermittlung sehr kleiner Silbermengen in Gesteinen die Bestimmung, bei der von uns jetzt verwendeten Zusammensetzung der Schmelze, nicht zu ganz zuverlässigen Werten führt. Kleinste zugesetzte Goldmengen wurden dagegen stets quantitativ wiedergefunden.

¹⁾ KARL ZEISS, Druckschrift Mikro 375 (1925), 10.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 15—16.

Es wurden ferner einige Versuche zur Bestimmung des Goldes in Lösungen angestellt.

Über die Bestimmung des Goldes und Silbers im Meerwasser sei auf die ausführlichen Literaturangaben bei F. HABER hingewiesen. F. HABER und J. JAENICKE haben gefunden, daß das Ausfällen geringer Mengen von Gold unter gleichzeitigem Ausfällen eines Adsorbens erfolgen muß. Am besten wird das Gold als Sulfid mit Bleisulfid zusammen gefällt. K. FRIEDRICH¹⁾ reduziert zur Fällung des Goldes in Salzsolen mit Zink und Salzsäure, wobei dem Zink etwa 1% Probierblei beigemischt ist. Nach dem Auflösen des Zinks bleibt das Gold am Blei absorbiert und kann nach dem Abtreiben des Bleies bestimmt werden.

Diese Methode ist auch von H. Koch²⁾ verwendet worden.

Wir versuchten das Gold aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Bleiacetat zu fällen. 0,1 g Bleiacetat wurde in 100 cm³ 1%iger Essigsäure gelöst und $2,56 \cdot 10^{-6}$ g Au als Lösung zugesetzt. Die Lösung wurde auf Wasserbadtemperatur erwärmt und die Fällung mit Schwefelwasserstoff langsam vorgenommen bis zum Erkalten der Flüssigkeit.

Die vollständig klare Flüssigkeit wurde durch ein Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL, Marke: Blauband, filtriert und bei 110° getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde vom Filter entfernt, das Filter in einem unglasierten Porzellantiegel verascht, die Hauptmenge wieder hinzugefügt und unter Zusatz von 1,5 g Bleiacetat und etwas Borsäure abgetrieben. Die zurückgewonnenen Goldmengen schwankten stark: 2,10, 2,10, 1,92, 1,72, 1,68, $1,60 \cdot 10^{-6}$ g.

Um zu finden, wo diese zum Teil erheblichen Verluste eingetreten waren, wurde in gleicher Weise $21,2 \cdot 10^{-6}$ g Au gefällt. Es wurde $17,6$ – $17,9 \cdot 10^{-6}$ g wiedergefunden. Jetzt wurde zu dem Filtrat dieser Fällungen 0,1 g Bleiacetat gesetzt, und wiederum mit Schwefelwasserstoff gefällt und behandelt wie oben. Im Filtrat war noch $0,27$ – $0,31 \cdot 10^{-6}$ g Au vorhanden oder etwa 1,5% der zugesetzten Menge. Die Hauptverluste müssen demnach beim Veraschen eingetreten sein. Die Tabelle zeigt die Resultate.

Tabelle 3.

Zuges. als Lös. in g	1. Fällung in g	2. Fällung in g	Summe in g
$21,2 \cdot 10^{-6}$ Au	$17,6 \cdot 10^{-6}$	$0,31 \cdot 10^{-6}$	$17,91 \cdot 10^{-6}$
$21,2 \cdot 10^{-6}$ Au	$17,8 \cdot 10^{-6}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$	$17,95 \cdot 10^{-6}$
$21,2 \cdot 10^{-6}$ Au	$17,9 \cdot 10^{-6}$	$0,27 \cdot 10^{-6}$	$18,17 \cdot 10^{-6}$

¹⁾ Metallurgie 3 (1906), 586.

²⁾ Kolloid-Zeitschr. 22 (1918), 1.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 172.

Daß beim Veraschen Goldverluste zu befürchten sind, geht auch aus einer Arbeit von A. MEIXNER und F. KRÖGER¹⁾ hervor, die bei Mikrogoldbestimmungen in organischen Körpern stets zu geringe Werte finden, falls das Gold nach dem Veraschen noch über freier Flamme geglüht wird. Daß die Fehler bei uns stets fast die gleiche Größe hat, beruht darauf, daß bei allen Analysen genau gleich vorgegangen wurde.

HABER und JAENICKE²⁾ erhielten mit dem theoretischen Werte übereinstimmende Ergebnisse, wenn sie den Bleisulfidniederschlag in dem zum Abtreiben bestimmten Tiegel direkt hineinzentrifugierten. Über nähere Einzelheiten bei diesem Verfahren muß auf das Original verwiesen werden.

Die Bestimmung des Goldes neben Silber.

Mit der Bestimmung von sehr kleinen Mengen Silber und Gold nach dem dokimastischen Verfahren beschäftigten sich J. S. CURTIS³⁾, A. LIVERSIDGE⁴⁾, CHR. A. MÜNSTER⁵⁾, J. W. PACK⁶⁾, J. R. DON⁷⁾, L. WAGONER⁸⁾ und andere, vor allem aber F. HABER⁹⁾, J. JAENICKE und Mitarbeiter.

Die Trennung des Silbers von Gold in der Gold-Silberperle bewirken HABER und JAENICKE auf nassem Wege mit Salpetersäure⁹⁾ oder durch eine verlängerte Kupellation unter Zusatz von Borax in kleinen Mengen.¹⁰⁾ Wir führen die Trennung in der Borsäureperle in ganz derselben Weise aus, wie in der ersten Mitteilung für die Trennung des Silbers vom Platin beschrieben wurde.

Bei so großen Perlen, daß eine Abwägung auf der Kuhlmannwaage erfolgen konnte, wurde versucht, aus dem gemessenen Durchmesser und dem Gewicht den Goldgehalt zu berechnen. Die Methode versagt aber bei einem Goldgehalt der Perle von weniger als 10%.

¹⁾ *Mikrochemie* 5 (1927), 120.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 162.

³⁾ l. c., S. 168 dieser Arbeit.

⁴⁾ *Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of New South Wales* 29 (1895), 335; *Chem. News* 74 (1896), 146, 160, 166, 182, 191; *Journ. Lond. Chem. Soc.* 71 (1897), 298.

⁵⁾ l. c., S. 168 dieser Arbeit.

⁶⁾ *Min. and Sci. Press* 77 (1898), 154; Original war uns nicht zugänglich.

⁷⁾ l. c., S. 169 dieser Arbeit.

⁸⁾ l. c., S. 168 dieser Arbeit.

⁹⁾ F. HABER und J. JAENICKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 167—168.

¹⁰⁾ F. HABER, *Z. angew. Chem.* 40 (1907), 303; besonders S. 310.

da die Ausmessung derartig großer Perlen nicht genügend genau erfolgen kann, und das Rundschmelzen in der Borsäureperle ebenfalls schwierig wird. Es kam in solchen Fällen eine chemische Trennung zur Anwendung. Die Perle wurde auf einem kleinen Uhrglas mit Salpetersäure, die vorher zwecks Entfernung der letzten Spuren Salzsäure über Silbernitrat destilliert war, behandelt. Die Salpetersäure wird nach beendigter Reaktion mit einer Capillare entfernt und die zurückbleibenden Goldfilter mit wenig Quecksilber amalgamiert.¹⁾ Die Quecksilberkugel wird in einem Tiegel aus unglasiertem Porzellan mit edelmetallfreiem Blei zusammen abgetrieben, worauf die zurückbleibende Goldperle in üblicher Weise in Borsäure rundgeschmolzen und gemessen wird.

Die Trennung des Silbers vom Gold durch Salpetersäure kann auch auf dem Objektglas auf einem winzigen Stückchen Filtrierpapier erfolgen.²⁾

Liegt der Verdacht vor, daß so große Goldmengen vorhanden sind, daß sie auf der Kuhlmannwage zur Wägung gebracht werden können, beispielsweise bei einem aus einer größeren Schmelze im Sandtiegel erhaltenen Edelmetallkorn, wurde die Trennung in einem Porzellantiegel unter Anwendung des Porzellanfiltrierstäbchens nach EMICH³⁾ durchgeführt. Der Tiegel wird zuerst mit dem Filtrierstäbchen leer gewogen, darauf mit der Silber-Goldperle, und zum Schluß nach erfolgter Reaktion und Absaugen des Silbernitrats. Man erhält also nach drei Wägungen sowohl den Silber- als den Goldgehalt der Perle. Es ist selbstverständlich, daß diese Methode nur dort zur Anwendung kommen kann, wo eine Genauigkeit der Abwägung von $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ genügt. Das Verfahren dürfte aber eine wertvolle Ergänzung zu der üblichen dokimastischen Methode darstellen.

Die Bestimmung des Platins

erfolgt genau wie in der ersten Mitteilung beschrieben, und es sei deshalb nur darauf hingewiesen.⁴⁾

¹⁾ Das Quecksilber muß vorher durch Destillation von Gold und Silber befreit werden. Es sei hierüber besonders auf die Arbeit von F. HABER, J. JAENICKE und F. MATTHIAS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 177, hingewiesen, wo auch ausführliches Literaturverzeichnis.

²⁾ Vgl. dazu auch F. HABER und J. JAENICKE, l. c.

³⁾ F. EMICH, *Lehrbuch der Mikrochemie*, 2. Aufl., S. 86 (München 1926); E. SCHWARZ-BERGMAMPF, *Z. anal. Chem.* **69** (1926), 321.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 13—14, wo auch Beleganalysen zu finden sind.

Es ist nur noch zu bemerken, daß, wenn der Durchmesser der Perle größer als $50\ \mu$ ist, es nicht genügt, daß man sich von der Gewichtskonstanz nach einem Erhitzen von einer Minute in der Borsäureperle überzeugt; denn die Silbermenge, die pro Minute herausgelöst wird, ist so gering, daß sie sich bei einem so großen Volumen schwer bemerkbar macht.¹⁾

Man muß sich jedesmal nach dem Abtreiben des Silbers davon überzeugen, daß die Perle in Salpetersäure unlöslich ist.

Wenn das Silber völlig herausgelöst ist, wird die Platinperle manchmal stark korrodiert, indem die letzten Silberreste aus der bereits erstarrten Perle herausgelöst werden. Das Bestimmen des Gewichtes aus dem durch Ausmessen gefundenen Durchmesser führt deshalb zu etwas zu hohen Werten.

Wir verfahren jetzt deshalb so, daß die Platinperle mit einer bekannten Goldmenge legiert wird, wodurch der Schmelzpunkt so stark herabgedrückt wird, daß die Perle in der Borsäure am Gebläse schmilzt.²⁾ Man wird dabei am zweckmäßigsten so vorgehen, daß die Platinperle mit einer abgewogenen Menge Blei von bekanntem Goldgehalt zusammen abgetrieben wird, und weiter verarbeitet, wie oben geschrieben.

Nach G. TATE³⁾ sollten Gold-Bleilegierungen mit außerordentlich geringen Goldmengen eine völlig gleichmäßige Zusammensetzung aufweisen. Wir haben aber wiederholt die Beobachtung gemacht, daß es nicht immer zutrifft. Vorsichtshalber werden deshalb nur fertig abgetriebene und genau ausgemessene Goldperlen als Zusatz verwendet.

Durch den Goldzusatz wird die Platinbestimmung außerordentlich verschärft, erstens weil die Gold-Platinperlen sich viel besser in der Borsäureperle rundschmelzen läßt als die Silber verlierende Platinperle, zweitens weil die Perle viel rascher und sicherer die letzten Bleireste an die Borsäureschlacke abgibt.

Bereits DEVILLE und DEBRAY⁴⁾, von denen die Bestimmung der Platinmetalle auf trockenem Wege herrührt, fanden, daß die Platinmetallkörner Blei zurückhielten. Man treibt sie deshalb stets beim

¹⁾ Über die absolute Genauigkeit bei der Bestimmung des Gewichtes aus dem Durchmesser sei auf einen früheren Abschnitt dieser Mitteilung verwiesen.

²⁾ Über die Erstarrungskurve von Gold-Platinlegierungen vgl. F. DOERINCKEL, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 347.

³⁾ *Chem. News* **61** (1890), 43, 54, 67.

⁴⁾ *Ann. Chim. Phys.* [1] **56** (1859), 385.

üblichen dokimastischen Verfahren mit Silber, oder noch besser mit Gold, und etwas Blei zur vollständigen Entfernung des Bleies erneut ab.

Nach den Untersuchungen von W. TRUTHE¹⁾ über das Verhalten der Platinmetalle zu Silber und Gold bei Treibhitzen von 1100° bis 1200° halten die Palladium-Silber- und Palladium-Goldkörner beim Treiben die größten Bleimengen zurück.

Die zugesetzte Goldmenge sollte mindestens die 2—3fache Menge des Platins betragen wie folgender Versuch lehrt.

5,58·10⁻⁶ g Pt als Lösung wurde mit Bleiacetat abgetrieben, und zu dem nicht völlig abgetriebenen Bleiregulus eine ausgemessene Goldperle entsprechend 4,93·10⁻⁶ g Au gesetzt. Die fertig abgetriebene und rundgeschmolzene Platin-Goldperle war nicht tadellos rund und etwas kristallinisch. Durch Berechnung des Gewichtes aus dem Volumen unter der Voraussetzung, daß die Perle nur aus Gold bestehe, erhielten wir 11,0·10⁻⁶ g Au oder durch Abziehen des zugesetzten Goldes 6,07·10⁻⁶ g Au, was einer Platinmenge von 6,80·10⁻⁶ g Pt entspricht. Die Perle enthält also noch erhebliche Mengen Blei. Durch nochmaliges Glühen in der Borsäureperle wurde sie nur stark kristallisiert und etwas deformiert, weshalb ein genaues Ausmessen nicht möglich war.

Die Perle wurde deshalb in eine kleine edelmetallfreie Bleikugel übergeführt und mit 7,6·10⁻⁶ g Au zusammen abgetrieben. Die Platin-Goldperle war jetzt tadellos rund und ihr Volumen entsprach 17,45·10⁻⁶ g Au. Durch Abziehen des zugesetzten Goldes, 12,53·10⁻⁶ g Au, erhielten wir 4,92·10⁻⁶ g Au entsprechend 5,50·10⁻⁶ g Pt, also eine sehr gute Übereinstimmung.

Die folgende Tabelle gibt die Zahlen in etwas übersichtlicher Form wieder.

Edelmetallmengen als 10⁻⁶ g.

Zugesetzt		Gefunden		
Pt	Au	Summe als Au best.	Pt als Au best.	Pt
5,58 + 4,93		11,00	6,07	6,80
5,58 + 12,53		17,45	4,92	5,50

Versuche mit Zusatz von weniger Gold gaben stets zu hohe Werte für Platin, indem die Goldmenge nicht ausreichte, um die letzten Spuren von Blei abzutreiben. Einige von unseren Versuchen mögen diese Verhältnisse illustrieren.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 413.

Edelmetallmengen als 10⁻⁶ g.

Zugesetzt		Gefunden		
Pt	Au	Summe als Au best.	Pt als Au best.	Pt
5,58 + 6,10		12,50	6,40	7,20
5,58 + 6,10		11,70	5,60	6,25
5,58 + 6,10		11,20	5,10	5,70

Die Menge des zurückgehaltenen Bleis hängt von der Temperatur beim Abtreiben, sowohl als von der Temperatur der Gebläseflamme beim Rundschmelzen in der Borsäureperle ab.

Die Bestimmung des Palladiums

kann in ganz derselben Weise erfolgen, wie für Platin beschrieben wurde. Wie aus den Tabellen 4—8 hervorgeht, wurden zugesetzte Mengen einer Palladiumlösung von 0,25—2,06 · 10⁻⁶ g Pd zu einer Schmelze der üblichen Zusammensetzung quantitativ wiedergefunden.¹⁾

Dabei ist zu bemerken, daß das Palladium hartnäckig erhebliche Mengen Blei zurückhält, unter Umständen bekommt man beim ersten Rundschmelzen in der Borsäureperle ein um 50% erhöhtes Resultat. Das Volumen der Perle nimmt aber bei fortgesetztem Erhitzen in Borsäure rasch ab, um in den meisten Fällen beim Herauslösen des letzten Bleirestes zu kristallisieren oder ein korrodiertes Aussehen anzunehmen. Bevor der letzte Bleirest völlig herausgelöst ist, bemerkt man ein charakteristisches Aussehen der Perle, die dunkel metallisch glänzend und wie schwarz bestäubt aussieht, etwa wie die Spitze einer gehärteten Nähnadel. Das Aussehen der Perle nach dem Herauslösen der letzten Bleirückstandes hängt etwas von der Größe der Perle und von der Temperatur der Gebläseflamme ab. Die beim Erstarren erfolgende geringfügige Deformation stört die Ausmessung nicht so stark wie beim Platin, aber auch hier ist eine Legierung mit Gold zu empfehlen, wobei eine größere Präzision erreicht werden kann.

Tabelle 4.
Zugesetzt als Lösung: 0,25 · 10⁻⁶ g Pd.

Behandlung	Gewicht als Pd ber. in g	Aussehen
1/2 Min. in Borsäure	0,9 · 10 ⁻⁶	—
2 " " "	0,22 · 10 ⁻⁶	—
1 " " "	0,22 · 10 ⁻⁶	Nicht ganz rund
2 " " "	0,25 · 10 ⁻⁶	Stark deformiert
1 " " "	0,23 · 10 ⁻⁶	Tadellos rund
1 " " "	0,22 · 10 ⁻⁶	Deutlich kristallinisch

¹⁾ Sehr bequem lassen sich kleine Flüssigkeitsmengen von 1 bis 10 mg in Capillaren auf der Kuhlmannwage abwägen. Man arbeitet dabei viel genauer als beim Abmessen der Flüssigkeit mit der Pipette.

Tabelle 5.

Zugesetzt als Lösung: $0,25 \cdot 10^{-6}$ g Pd.

Behandlung	Gewicht als Pd ber. in g	Aussehen
$\frac{1}{2}$ Min. in Borsäure	—	Nicht ganz rund
1 „ „ „	$0,34 \cdot 10^{-6}$	„ „ „
1 „ „ „	$0,35 \cdot 10^{-6}$	Ganz rund
2 „ „ „	$0,27 \cdot 10^{-6}$	Deformiert
1 „ „ „	$0,27 \cdot 10^{-6}$	Wenig deformiert, kristall.
1 „ „ „	$0,25 \cdot 10^{-6}$	„ „ „

Tabelle 6.

Zugesetzt als Lösung: $1,03 \cdot 10^{-6}$ g Pd.

$\frac{1}{2}$ Min. in Borsäure	$1,48 \cdot 10^{-6}$	—
1 „ „ „	$1,35 \cdot 10^{-6}$	Ganz rund
1 „ „ „	$1,10 \cdot 10^{-6}$	„ „
1 „ „ „	$1,10 \cdot 10^{-6}$	Stark deformiert
1 „ „ „	$1,10 \cdot 10^{-6}$	Kristallisiert

Tabelle 7.

Zugesetzt als Lösung: $1,03 \cdot 10^{-6}$ g Pd.

1 Min. in Borsäure	$1,45 \cdot 10^{-6}$	Etwas deformiert
1 „ „ „	$1,18 \cdot 10^{-6}$	Ganz rund
1 „ „ „	$1,10 \cdot 10^{-6}$	„ „
1 „ „ „	$1,10 \cdot 10^{-6}$	Deform., nicht krist.
1 „ „ „	$1,10 \cdot 10^{-6}$	Deform., krist.

Tabelle 8.

Zugesetzt als Lösung: $2,06 \cdot 10^{-6}$ g Pd.

1 Min. in Borsäure	$2,37 \cdot 10^{-6}$	Rund
1 „ „ „	$2,37 \cdot 10^{-6}$	„
2 „ „ „	$2,22 \cdot 10^{-6}$	„
1 „ „ „	$2,13 \cdot 10^{-6}$	„
1 „ „ „	$2,05 \cdot 10^{-6}$	„
1 „ „ „	$2,13 \cdot 10^{-6}$	„

Es wurde versucht, das Palladium in ganz ähnlicher Weise wie das Gold aus einer 1%igen Essigsäurelösung zu fällen. Dabei wurde $2,06 \cdot 10^{-6}$ g Pd zugesetzt und bei drei Versuchen:

 $2,05 \cdot 10^{-6}$ g Pd $2,10 \cdot 10^{-6}$ g Pd $2,15 \cdot 10^{-6}$ g Pd

wiedergefunden.

Hier traten also die beim Gold beobachteten Verluste nicht ein (vgl. Seite 177—178). Die Verluste beim Gold sind vielleicht in seiner Flüchtigkeit begründet. Es ist möglich, daß die Verluste durch Arbeiten mit einer etwas größeren Menge Bleisulfid stark herabgedrückt werden können. Es empfiehlt sich, beim Abtreiben von

größeren Bleisulfidmengen statt Bleiacetat Bleioxyd oder Carbonat zuzusetzen. Bleicarbonat kann man aus dem reinen Bleiacetat durch Fällern mit Ammoncarbonat einfach darstellen.

Die Bestimmung von Platin und Palladium nebeneinander.

Da Platin und Palladium sowohl bei Gegenwart von Silber als von Gold sich in der Borsäureperle genau gleich verhalten, so war ja von vornherein nicht anzunehmen, daß die beiden Elemente nebeneinander sich anders verhalten sollten. Die Versuche haben diese Annahme bestätigt. Verschiedene Mengen Palladium und Platin wurden zusammen abgetrieben, in der Borsäureschmelze rundgeschmolzen, und gemessen. Die folgende Tabelle gibt die Resultate.

Tabelle 9.

Edelmetallmengen in 10^{-6} g.

Nr.	Zugesetzt		Als Pd		Als Pt	
	Pd	Pt	gef.	ber.	gef.	ber.
1	1,03	1,34	1,72	1,78	3,08	3,21
2	1,03	1,07	2,13	1,65	3,84	2,94
3	0,51	1,61	1,35	1,40	2,42	2,52
4	1,54	0,54	2,37	1,89	3,82	3,40

Die Versuche zeigen eine gute Übereinstimmung, wenn Platin der Menge nach überwiegt (Nr. 1 und 3), sobald relativ mehr Palladium vorhanden ist, sind die gefundenen Werte zu hoch. Die Perlen halten also Blei zurück. — Durch Zusatz von Gold wurden befriedigende Werte erhalten, und zwar sind hier nicht sehr große Goldmengen notwendig.

Tabelle 10.

Edelmetallmengen in 10^{-6} g.

Nr.	Zugesetzt			Summe als Au ber.	Als Pd		Als Pt	
	Pd	Pt	Au		gef.	ber.	gef.	ber.
5	1,03	1,07	1,22	3,90	1,67	1,65	3,00	2,94
6	0,51	1,61	2,87	5,10	1,39	1,40	2,50	2,52
7	1,54	0,54	1,77	6,10	2,25	1,84	4,05	3,28

Versuch 7 zeigt, daß die zugesetzte Goldmenge zu klein war. Die gefundenen Werte sind zu hoch. Hier überwiegt auch Pd stark, und wir finden es wiederum bestätigt, daß Palladium hartnäckig Blei zurückzuhalten vermag.

Bestimmung von Silber, Gold und Platin nebeneinander.

$5,58 \cdot 10^{-6}$ g Pt und $2,16 \cdot 10^{-6}$ g Ag wurden zusammen abgetrieben, und in der Borsäureperle rundgeschmolzen. Das Gewicht betrug $5,35 \cdot 10^{-6}$ g als Ag berechnet, nach Abzug des Silbers $2,16 \cdot 10^{-6}$ g Ag entsprechend $6,45 \cdot 10^{-6}$ g Pt. Die Perle enthält also noch Blei.

Jetzt wurde eine ausgemessene Goldperle, $4,95 \cdot 10^{-6}$ g Au mit der Platin-Silberperle zusammen abgetrieben, und in Borsäure rundgeschmolzen, nur ganz kurz, damit kein Silber in Lösung gehen sollte. Die Perle zeigte aber eine kristallisierte Oberfläche, und ließ sich nicht genau ausmessen, weshalb noch $1,93 \cdot 10^{-6}$ g Au (also jetzt insgesamt $6,88 \cdot 10^{-6}$ g Au) mit der Au-Pt-Ag-Perle zusammen abgetrieben wurde.

Nach kurzem Rundschmelzen war die Perle glatt mit einem bräunlichen Stich. Ihr Gewicht betrug $15,50 \cdot 10^{-6}$ g als Au berechnet. Nach Abzug des Goldes und des Silbers erhalten wir $5,45 \cdot 10^{-6}$ g Pt, also einen etwas zu kleinen Wert.

Es ist aber zu bemerken, daß eine geringe Menge Silber bei dem häufigen Umschmelzen verlorengegangen ist, was ja eine zu kleine Zahl für Platin ergeben wird.

Die Trennung des Silbers vom Platin.

Über die Trennung des Silbers vom Platin in der Borsäureperle sei auf die erste Mitteilung verwiesen.¹⁾

Der Zusatz von Gold stört hier nicht. Wenn die Perle nach dem Behandeln in der Borsäureperle ein konstantes Volumen angenommen hat, findet man direkt die gesuchte Platinmenge nach dem Abziehen des zugesetzten Goldes.

Die Trennung des Silbers vom Palladium

kann, wie einige vorläufige Versuche gezeigt haben, genau so erfolgen wie für Silber-Platin bereits angegeben (s. Tabelle 11 S. 186).

Die Palladium-Silberperle verliert also in der Borsäureperle sehr langsam das Silber. Wir finden vor der Borsäurebehandlung die Summe von Ag und Pd als Ag berechnet $= 1,90 \cdot 10^{-6}$ g Ag, was dem theoretischen Wert genau entspricht. Die Perle bleibt bei $1,05 \cdot 10^{-6}$ g Ag konstant, das entspricht etwas mehr Pd als zugesetzt. In einem zweiten Versuch wurde eine Perle aus $0,50 \cdot 10^{-6}$ g Ag und $0,51 \cdot 10^{-6}$ g Pd in der Borsäureperle behandelt. Nach dem Rund-

¹⁾ l. c., S. 14.

Tabelle 11.

1,02 · 10⁻⁶ g Ag und 1,03 · 10⁻⁶ g Pd.

Behandlung	Gewicht als Ag ber.		Aussehen
	I	II	
1/2 Min. in Borsäure	1,90	1,90	Stahlgrau, schwarz bestäubt
1 " " "	1,73	1,70	—
1 " " "	1,50	—	—
1 " " "	—	1,35	Rund, schwarz bestäubt
1 1/2 " " "	—	1,25	Rund, blank, stahlgrau
1 " " "	—	1,20	Rund, blank, hell
1 " " "	—	1,05	—
1 " " "	—	1,05	Rund, schwarz bestäubt
1 " " "	—	1,05	" " "

9 Min. in Borsäure

schmelzen erhalten wir 1,05 · 10⁻⁶ g Ag als Ag berechnet. Theoretisch hätten wir 0,94 · 10⁻⁶ g Ag finden sollen. Nach 7 1/2 Minuten in Borsäure haben wir 0,54 · 10⁻⁶ g Ag entsprechend 0,61 · 10⁻⁶ g Pd, also immer noch ein zu hohes Resultat.

In einem dritten Versuch bestimmten wir 0,20 · 10⁻⁶ g Ag und 0,206 · 10⁻⁶ g Pd. Nach dem Rundschmelzen fanden wir 0,33 · 10⁻⁶ g als Ag berechnet, während 0,375 · 10⁻⁶ g Ag den theoretischen Wert darstellt. Es ist hier beim Rundschmelzen eine geringe Menge Silber bereits in Lösung gegangen. Nach 4 Minuten in Borsäure finden wir 0,19 · 10⁻⁶ g als Ag berechnet, theoretisch 0,21 · 10⁻⁶ g als Pd.

Die wenigen Versuche zeigen, daß die Trennung von Silber und Palladium in der Borsäureperle durchführbar ist. Sie haben aber zweifellos mehr theoretisches als praktisches Interesse, da die Methode, jedenfalls bei etwas größeren Silbermengen sehr mühsam ist.

Versuche über die Trennung von Ag, Au, Pt, Pd auf nassem Wege mit Mengen von der Größenordnung 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ g Edelmetall.

Die folgenden Versuche möchten wir nur als Vorversuche aufgefaßt wissen. Sie haben immerhin viele interessante Verhältnisse gezeigt, und es können zweifellos durch weitere Versuche Methoden gefunden werden, die eine zuverlässige Trennung dieser Metalle mit derartig geringen Mengen erlauben.

Die Trennung des Silbers vom Gold auf nassem Wege ist nur zu empfehlen, wenn die Mengen so groß sind, daß die Methode mit der Borsäureperle zuviel Zeit in Anspruch nimmt. Die Trennung erfolgt mittels Salpetersäure und bietet keine Schwierigkeiten. Sie ist bereits weiter vorn beschrieben worden.

Die Trennung des Silbers vom Platin auf nassem Wege geschieht in der Probieranalyse mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Schwefelsäure greift das Platin kaum an, während Silber in Lösung geht. Das Auflösen des Silbers ist aber bei kleinen Silbermengen nicht quantitativ, und eine kleine Menge Platin geht leicht in Lösung.¹⁾ STEINMANN²⁾ erhielt bessere Resultate beim Arbeiten mit 100 Vol. Säure zu 22 Vol. Wasser bei einer Temperatur von 240°.

Mit Salpetersäure gehen beide Metalle allmählich in Lösung.³⁾

Die Trennung von Gold und Platin bietet bei diesen geringen Mengen die größten Schwierigkeiten. Die übliche Trennung durch Auflösen in Königswasser und Fällern mit Ammoniumchlorid kommt bei diesen mikroskopischen Mengen natürlich nicht in Betracht.

Für unsere Zwecke geeigneter schien uns aber die alte bewährte CHAUDET'sche Methode. Nach CHAUDET⁴⁾ soll die Legierung auf ein Teil Gold und Platin $1\frac{1}{4}$ —2 Teile Silber enthalten. Diese Legierung wird mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wobei das Silber in Lösung geht. — Aus dem Gewicht des Rückstandes findet man die Menge des gelösten Silbers.

Jetzt wird die Gold-Platinlegierung mit 3 Teilen Silber zusammengeschmolzen, und die erhaltene Legierung mit Salpetersäure behandelt. Dabei geht Silber und Platin in Lösung. Ist die Lösung des Platins nicht vollständig, so ist der ganze Prozeß eventuell zu wiederholen, wobei die letzten Platinreste gelöst werden.

SCHIFFNER⁵⁾ verwendet bei der Trennung mit Schwefelsäure etwas größere Silbermengen als CHAUDET.

Bei den folgenden Trennungsversuchen wurde die Behandlung der mikroskopischen Edelmetallperle in einem kleinen Berliner-Porzellantiegel vorgenommen. Die Versuche wurden meistens bei erhöhter Temperatur in elektrisch geheizten Öfen ausgeführt. Die fortschreitende Reaktion wurde stets am Aussehen der Perle unter dem Mikroskop kontrolliert. Zum Absaugen der Flüssigkeit und Auswaschen der behandelten Perle diente ein Kapillarheberrohr. Ein Mitreißen der Perle durch den aufsteigenden Flüssigkeitsstrom war nicht zu befürchten.

¹⁾ Vgl. THOMPSON und MILLER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 1115.

²⁾ *Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm.* 49 (1911), 441, 453.

³⁾ SPILLER, *Proc. Chem. Soc.* 18 (1897), 118; THOMPSON und MILLER, l. c.; KOIFMAN, *Arch. Sci. Phys. nat.* (4) 40 (1915), 509.

⁴⁾ Vgl. PLATTNER, l. c., S. 418.

⁵⁾ *Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen* 1899, 70.

Es wurde zuerst versucht, ob man mit H_2SO_4 das Silber einer Silber-Gold-Platinperle quantitativ entfernen konnte.

Eine Perle enthaltend $5,58 \cdot 10^{-6}$ g Pt und $6,88 \cdot 10^{-6}$ g Au wurde mit etwa $30 \cdot 10^{-6}$ g Ag zusammen abgetrieben. Die auspräparierte Perle wurde in Borsäure rundgeschmolzen und in Wasser freigelegt. Das Rundschmelzen ist, wie unsere Versuche zeigten, unbedingt erforderlich, damit die Perle von den anhaftenden Schlackenpartikeln restlos befreit wird. Das Auflösen des Silbers durch die Schwefelsäure ist sonst nicht quantitativ.

Diese Perle wurde im Porzellantiegel 2 Stunden bei etwa 200° mit 80% H_2SO_4 behandelt, die Flüssigkeit abgesaugt, und die Perle wiederholt mit Wasser gewaschen. Darauf wurde etwas Bleiacetat in den Tiegel gegeben, und das Blei abgetrieben. Nach dem Rundschmelzen der jetzt erhaltenen Perle in Borsäure war ihre Größe $11,90 \cdot 10^{-6}$ g als Au berechnet, was nach Abzug des Goldes $6,88 \cdot 10^{-6}$ g Au, $5,58 \cdot 10^{-6}$ g Pt entspricht, also die theoretische Menge. Das Silber ist durch diese Behandlung restlos in Lösung gegangen.

Wir versuchten jetzt das Platin einer Gold-Platinperle durch Zusatz von Silber und Behandeln mit Salpetersäure in Lösung zu bringen.

Zu $5,58 \cdot 10^{-6}$ g Pt und $6,88 \cdot 10^{-6}$ g Au wurde etwa $30 \cdot 10^{-6}$ g Ag gesetzt und alles zusammen abgetrieben. Die auspräparierte Perle wurde mit kochender, konzentrierter Salpetersäure behandelt, wie oben ausgewaschen und der Rückstand im Porzellantiegel mit Bleiacetat erneut abgetrieben. Nach dem Rundschmelzen in Borsäure war ihre Größe $7,80 \cdot 10^{-6}$ g als Au berechnet, was nach Abzug des Goldes $1,04 \cdot 10^{-6}$ g Pt entspricht. Es ist also über 80% des Platins in Lösung gegangen.

In einem neuen Versuch wurde jetzt zu $5,58 \cdot 10^{-6}$ g Pt und $6,10 \cdot 10^{-6}$ g Au wiederum etwa $30 \cdot 10^{-6}$ g Ag gesetzt, und die Perle mit konzentrierter Salpetersäure $\frac{1}{2}$ Stunde bei 120° stehen gelassen. Nach dem Auswaschen und Abtreiben hatten wir $7,50 \cdot 10^{-6}$ g als Au berechnet, entsprechend $1,57 \cdot 10^{-6}$ g Pt. Es ist also wiederum die Hauptmenge des Platins in Lösung gegangen.

Jetzt wurde $5,58 \cdot 10^{-6}$ g Pt und $6,10 \cdot 10^{-6}$ g Au mit etwa $20 \cdot 10^{-6}$ g Ag abgetrieben, und die Perle 10 Minuten bei 100° mit konzentrierter Salpetersäure behandelt. Nach dem Auswaschen, Abtreiben und Rundschmelzen zeigte die Perle das typische Aus-

sehen des reinen Goldes. Ihre Größe betrug $6,10 \cdot 10^{-6}$ g Au. Die Gesamtmenge des Platins ist also jetzt in Lösung gegangen.

Versuche mit Gold-Platin-Palladiumperlen zeigten, daß diese, jedenfalls bei den von uns gewählten Mengenverhältnissen, durch Salpetersäure nicht angegriffen werden.

$1,61 \cdot 10^{-6}$ g Pt und $0,51 \cdot 10^{-6}$ g Pd und $2,87 \cdot 10^{-6}$ g Au wurden weder in kochender konzentrierter noch in kochender verdünnter Salpetersäure angegriffen.

Nach Zusatz von $10 \cdot 10^{-6}$ g Ag und Behandeln mit konzentrierter HNO_3 15 Minuten bei 125° , Auswaschen des Rückstandes, Abtreiben und Rundschmelzen war die Größe der Perle $4,95 \cdot 10^{-6}$ g als Au berechnet, während als Gold berechnet $5,10 \cdot 10^{-6}$ g zugesetzt war. Es ist also außer der Gesamtmenge des Silbers nur eine ganz geringe Menge der anderen Edelmetalle in Lösung gegangen.

Methoden zur quantitativen Trennung sämtlicher Platinmetalle auf nassem Wege mit größeren Substanzmengen sind im Laboratorium von L. DUPARC ausgearbeitet worden.¹⁾

Es ist möglich, daß viele der hier angewandten Methoden sich in Mikromethoden umarbeiten ließen. — Mit der weiteren Entwicklung unserer Methoden wird noch gearbeitet.

II. Bestimmung des Gehaltes an Platinmetallen, Silber und Gold in norwegischen Gesteinen und Mineralen.

In der ersten Mitteilung sind bereits einige Angaben über Platin- und Silbergehalte norwegischer Gesteine mitgeteilt worden.²⁾ Die dort angeführten Zahlen waren aber noch als vorläufige aufzufassen. Im folgenden soll nun das gesamte vorliegende Material mitgeteilt werden, wobei auch einige Zahlen aus der ersten Mitteilung mit aufgenommen wurden.

Die folgende Tabelle gibt unsere Resultate für den Platingehalt in einer Reihe von Peridotiten wieder.

¹⁾ L. DUPARC und M.-N. TIKONOWITCH, *Le Platine et les Gîtes Platinifères de l'Oural et du Monde*. Geneve 1920, S. 219—236; Derselbe, *Platin*, Handbuch der Mineralchemie von C. DOELTER und H. LEITMEIER 3 (1926), 979—1011, besonders S. 983—999; H. C. HOLTZ, *La Composition des Principaux Minerais de Platine d'Oural*. Dissert. Genf 1911 (L. Duparc); V. THÜRINGER, *Sur deux Nouvelles Méthodes de Dosage et de la Séparation du Palladium et sur une Modification de la Méthode d'Analyse du Minerais de Platine*. Dissert. Genf 1914 (L. Duparc).

²⁾ Vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 161 (1927), 18.

Tabelle 12.

Nr.	Bezeichnung des Gesteins	Unter- sucht g	In 1 g vorhanden		
			\sum Pt in 10^{-6} g	Au in 10^{-6} g	Ag in 10^{-8} g
1	Peridotit, Rödbergvik, Sunnmøre, Nr. 5	1	0,74	—	n. best.
	„ „ „ „ 5	1	n. best.	—	1,0
	„ „ „ „ 5	1	0,39	—	—
2	„ „ „ „ 4	1	n. best.	—	0,7
	„ „ „ „ 4	2	0,075	—	—
3	„ „ „ „ 9	1	0,32	—	n. best.
4	„ „ „ „ 1	1	0,2–0,3	—	n. best.
	„ „ „ „ 1	2	0,16	—	—
5	„ Storuren, Ytterdalen, Sunnmøre, Nr. 2	1	0,28	—	—
	Peridotit, Desgleichen	1	0,2	—	0,2
	„ Desgleichen	2	0,19	—	—
6	„ Svarthammeren, Rellingfeltet, Sunnmøre	1	0,3	—	0,3
7	Peridotit, Reinshammeren, Ytterdalen, Sunnmøre, Nr. 1	2	0,22	—	—
8	Peridotit, Honnekleiv, Austagder	2	0,12	—	0,2
9	„ zwischen Honnekleiv und Gau- stadfjord, Austagder	2	?	—	0,1
10	Peridotit, Rauhammeren, Valdresflya, Jo- tunheimen	2	Spuren	—	0,25
	Desgleichen	2	0,11	—	0,3
11	Peridotit, Leirungsvand, Gjendin, Jotun- heimen	2	0,2	—	—
12	Peridotit, Rusteggen (östl. Teil der Zen- tralpartie), Jotunheimen	2	0,09	—	0,07
13	Peridotit, obere Partie des Pyroxenit- gebietes, Espedalen	1	0,32	—	—
14	Olivinpyroxenit, Ostseite von Rusteggen, Jotunheimen	2	n. best.	—	1,3
	Desgleichen	2	n. best.	—	1,3
	Desgleichen	1	0,013	—	n. best.
15	Pyroxenit, Melkedalsvand bei Eidsbug- aren, Jotunheimen	1	0,11	—	n. best.
	Desgleichen	2	0,005	—	0,1
16	Serpentin, zugesickt von Alvdal, Öster- dal, mit 0,4% Ni	2	0,30	—	0,015

Die Analysen Nr. 1—7 sind von Peridotiten des Sunnmøre-gebietes. Gefundene Werte für Pt sind schwankend. Es ist wahrscheinlich, daß das Platin sich nicht auf das Gestein gleichmäßig verteilt hat, daß mit anderen Worten das Platin nicht in einem der vorwaltenden Minerale in fester Lösung vorliegt, sondern als selbständiges Mineral auftritt. Es ist deshalb notwendig, wenn man mit so geringen Mengen arbeitet, wie nach der hier beschriebenen Methode, stets mehrere Analysen vom gleichen Gestein auszuführen.

Die nicht gleichmäßige Verteilung des Platins steht auch im

Einklang mit dem Vorkommen in anderen untersuchten basischen Eruptiven.¹⁾

Weitere Analysen, 10—15, sind von den Peridotiten in Jotunheimen und Espedalen.

Nach L. DUPARC kommt das Platin der basischen Eruptiven manchmal in Verbindung mit Chromit vor, eine Tatsache, die auch von einer Reihe anderer Forscher ebenfalls mitgeteilt wurde.²⁾

Es schien uns deshalb von Interesse zu untersuchen, ob auch in Norwegen in den Chromiten der Serpentine eine Anreicherung an Platin zu finden war.

Prof. V. M. GOLDSCHMIDT hat uns hierzu das Material von Feragen bei Røros zur Verfügung gestellt.³⁾

Tabelle 13.

Nr.	Bezeichnung des Gesteins	Unter- sucht g	In 1 g vorhanden		
			\sum Pt in 10^{-6} g	Au in 10^{-6} g	Ag in 10^{-6} g
29	Serpentin (der tiefstliegende), östl. von Røtjern, Feragegebiet, Røros	2	0,05	—	—
30	Serpentin (der tiefstliegende) bei Røtjern, Feragegebiet, Røros	2	0,009	—	—
31	Serpentin, Røragen, Feragegebiet	2	0,009	—	—
32	Serpentin mit Chromitadern, Grube östl. von Fjeldtjern, Feragegebiet	2	0,14	—	—
33	Serpentin mit Chromit, Grube östl. von Fjeldtjern, Feragegebiet	0,5	?	—	0,9
	Desgleichen	0,5	?	—	0,6
34	Serpentin mit Chromit	0,5	0,37	—	0,3
35	Chromitader im Serpentin Nr. 32.	0,5	0,80	—	?
	Desgl.	0,5	1,12	—	—
36	Magnesit, der tiefstliegende im Serpentin-konglomerat, Røragen, Feragegebiet	2	—	0,062	—
36a	Chromitader im Serpentin Nr. 33.	0,5	1,28	—	—
	Desgl.	0,5	1,26	—	—

Aus Tabelle 13 geht deutlich hervor, daß der Chromit erheblich platinreicher ist, als der ihn umgebende Serpentin. Es steht somit diese Tatsache in bestem Einklang mit den Ergebnissen früherer Forscher.

¹⁾ Es sei hier nur auf das ausführliche Literaturverzeichnis in der ersten Mitteilung hingewiesen.
²⁾ Eine Zusammenstellung der älteren Literatur findet man bei J. F. KEMP, The Geological Relations and Distribution of Platinum and Associated Metals, U. S. Geol. Surv., Bull. Nr. 193 (1902); vgl. auch F. W. CLARKE, The Data of Geochemistry, U. S. Geol. Surv., Bull. Nr. 770 (1924).
³⁾ Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Vid. Selsk. Skr. (Kria.) I 1913, Nr. 9.

Zum Vergleich mit unserem Material haben wir auch einige Gesteine des Uralgebiets herangezogen. Es standen uns einige Proben von der Firma Kranz bezogen, zur Verfügung. Die Analysen folgen unten.

Tabelle 14.

Nr.	Bezeichnung des Gesteins	Unter- sucht g	In 1 g vorhanden		
			\sum Pt in 10^{-6} g	Au in 10^{-6} g	Ag in 10^{-6} g
25	Dunit, Deneijkin Kamen, Ural	2	0,05	—	0,2
	" " " "	2	0,019	—	2,1
	" " " "	2	0,06	—	—
	" " " "	2	0,07	—	0,03
	" " " "	2	n. best.	—	0,3
26	Dunit, Supreija, Ural	2	0,017	—	0,3
	" " " "	2	0,017	—	0,4
	" " " "	2	0,075	—	—
27	Pyroxenit, Deneijkin Kamen, Ural . .	2	0,038	—	0,2
28	Chromitkörner des Dunits Nr. 25 . . .	0,1	0,3	—	—
	Gabbro, Ural	2	0,2 (Pt+Ag)	—	—

Über die geologischen Verhältnisse und das Vorkommen des Platins im Ural ist bei DUPARC¹⁾ nachzulesen. Dort sind auch Analysen der betreffenden Gesteine zu finden.

Bemerkenswert ist es, daß wir in den Platinmuttergesteinen des Urals viel geringere Platinkonzentrationen als in den norwegischen Peridotiten finden. Auch ist der Platingehalt der Chromitkörner des Dunits überraschend niedrig.

Es wurden jetzt einige weitere Chromite aus dem nördlichen Norwegen untersucht, die zum Teil größere Platingehalte aufwiesen.

Tabelle 15.

Nr.	Bezeichnung des Gesteins	Unter- sucht g	In 1 g vorhanden		
			\sum Pt in 10^{-6} g	Au in 10^{-6} g	Ag in 10^{-6} g
41	Chromit, Hatfjeld, Vefsen	0,5	0,83	—	—
42	Chromit, südl. von Bodö; magnet. Anteil	0,5	0,34	—	—
	Desgleichen, unmagnetischen Anteil. . .	0,5	4,7	—	—
	Chromit, älteres Material, angeblich aus Vefsen	0,5	31,8	—	—
48		0,5	29,1	—	—
		0,5	20,0	—	2,54(?)

¹⁾ L. DUPARC und M.-N. TIKONOWITCH, l. c.

Über das Mengenverhältnis der verschiedenen Platinmetalle in den untersuchten Chromiten können wir uns noch nicht mit Sicherheit aussprechen. Die bei Nr. 48 erhaltenen schwankenden Werte deuten darauf hin, daß uns bei der Aufarbeitung flüchtige Edelmetalle in wechselnder Menge verlorengegangen sind. Diese Annahme wird auch auf weitere Beobachtungen gestützt, worauf gelegentlich später eingegangen werden wird.

Es wurde von dem Chromit Nr. 48 eine größere Probe untersucht. Professor GOLDSCHMIDT ließ von dem Präparate eine Röntgenspektralanalyse ausführen, um die Identifizierung des Platins sicherzustellen.

Das Material hierzu haben wir derart vorbereitet, daß wir das Edelmetallkorn nach der Wägung in Königswasser lösten, und wie es im hiesigen Institute in solchen Fällen nach V. M. GOLDSCHMIDT üblich ist, die Lösung in spektralreinem Aluminiumoxyd aufsaugten und glühten. Das Röntgenspektrum, welches von Herrn K. STENVIK aufgenommen wurde, ergab nach Prof. GOLDSCHMIDT neben dem *K*-Spektrum des Palladiums und einem schwachen *L*-Spektrum von Gold sehr deutlich das *L*-Spektrum des Platins. Über die Palladiummenge kann keine zahlenmäßige Angabe gemacht werden, da *K*- und *L*-Spektrum nicht unmittelbar verglichen werden können, Mengenverhältnisse Platin-Gold wird von Prof. GOLDSCHMIDT zu etwa 10:1 geschätzt.

Wir halten es durchaus für möglich, daß auch andere Platinmetalle, die leichtflüchtige Oxyde bilden (Os, Ru) uns bei diesen Untersuchungen entgangen sein können.

Um ein Bild über die Verteilung der Platinmetalle auf die verschiedenen Minerale zu gewinnen, untersuchten wir getrennt Pyroxen und Granat aus Eklogiten von Sunnmøre. Die Eklogite sind von PENTTI ESKOLA¹⁾ im hiesigen mineralogischen Institut eingehend studiert worden. Wir hatten deshalb das Originalmaterial von ESKOLA zu unseren Versuchen zur Verfügung.

Die folgende Tabelle 16, S. 194, enthält unsere Ergebnisse.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, können wir über die Verteilung der geringen im Gestein gefundenen Platinmenge auf die verschiedenen Minerale nichts aussagen. Die Möglichkeit, daß das Platin auch hier als selbständiges Material auftritt, ist vielleicht das wahrscheinlichste. Wir finden jedoch eine größere Anreicherung der Platinmetalle im

¹⁾ Vid. Selsk. Skr. (Kria.) 1 (1921), 108.

Tabelle 16.

Nr.	Bezeichnung des Gesteins	Unter- sucht g	In 1 g vorhanden		
			\sum Pt in 10^{-6} g	Au in 10^{-6} g	Ag in 10^{-6} g
17	Eklogit, Syltefjord, Vannylven, Sunnmøre	1	n. best.	—	0,3
		2	0,22	—	—
18	Pyroxen des Eklogits Nr. 17	2	0,01	—	—
19	Granat des Eklogits Nr. 17	2	0,02	—	0,06
		2	0,02	—	0,1
20	Eklogit, Almeklovdaalen, Vannelven, Sunnmøre	2	0,077	—	n. best.
		2	n. best.	—	0,07
21	Pyroxen des Eklogits Nr. 20, nicht ganz einwandfrei isoliert	2	0,07	—	—
22	Granat des Eklogits Nr. 20	2	0,02	—	0,05
23	Chromit im Eklogit-Pegmatit, Sunnmøre	1	0,24	—	—
		1	1,15	—	—
		2	0,30	—	—
24	Biotit im Eklogit-Pegmatit, Sunnmøre	0,2	—	—	1,1

Chromit des Eklogitpegmatits, während das Silber im Biotit angereichert ist.

Auf eine zweite Anreicherung der Platinmetalle in den Mineralen der Restkristallisation ist bereits in der ersten Mitteilung hingewiesen. I. und W. NODDACK¹⁾ fanden Platin im norwegischen Columbit, ferner²⁾ haben sie Ruthenium und Osmium in verschiedenen anderen Mineralen in Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-7} g nachweisen können.

Wir haben Platinmetalle in einem Tantalit nachweisen können. Die Bestimmung in den übrigen untersuchten Mineralen ist, wie die folgende Tabelle zeigt, nicht sicher erfolgt.

Tabelle 17.

Nr.	Bezeichnung des Gesteins	Unter- sucht g	In 1 g vorhanden		
			\sum Pt in 10^{-6} g	Au in 10^{-6} g	Ag in 10^{-6} g
44	Samarskit, Bröggerhullet, Tollaasen, Dillingö, Östfold	0,2	—	0,65	0,2—0,3
		—	—	—	4,0 (Au + Ag)
45	Tantalit, Skogböle, Finnland	—	0,6	—	0,6 (Au + Ag)
		1	—	—	0,23
46	Samarskit, Aslakstaket, Östfold . . .	1	—	Spuren	3
		1	—	n. best.	4,4
47	Ilmenorutil, Evje, Setesdal	1	—	0,02	0,23

¹⁾ Metallbörse 16 (1926), 2129; Chem. Zentralbl. 1926, II, 1938.

²⁾ Z. phys. Chem. 125 (1927), 264.

Eine Reihe von Analysen über den Pt-Gehalt des Sagvandits und seiner Kontaktzone sind teils von TOM. BARTH, teils von uns ausgeführt worden.

Tabelle 18.

Bezeichnung des Gesteins	In 1 g vorhanden Pt in 10^{-6} g
Sagvandit	0,73
Amphibol-Granatführende Kontaktzone .	1,22
Umgebendes Sedimentgestein	< 0,01

Eine geologisch-petrographische Beschreibung dieser Gesteine ist von BARTH gegeben. Er bringt auch interessante Erörterungen über die Verteilung des Platins in diesen Gesteinen.¹⁾

¹⁾ TOM. BARTH, *Norsk geol. Tidsskrift* 9 (1926), 294.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1928.

Über die Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure und ihre Beeinflussung durch Lösungsgenossen.

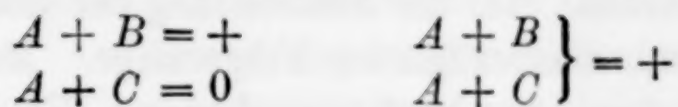
M. BOBTELSKY und D. KAPLAN.

Mit 5 Diagrammen im Text.

1. Allgemeines.

Eine der kompliziertesten Reaktionen auf dem Gebiete der anorganisch-physikalischen Chemie stellt die Oxydationsreaktion des Kaliumpermanganats dar. Infolge der großen Anwendung, die dem letzteren in der Volumetrie zukommt, wurden schon frühzeitig über die Anwendungsmöglichkeiten der Kaliumpermanganattitration und die bei dieser auftretenden Störungen zahlreiche Versuche angestellt. So entstanden eine ganze Reihe von Bestimmungsmethoden, die sich die doppelte Eigenschaft des Permanganations zunutze machten, seine Oxydationswirkung sowie den gleichzeitig eintretenden Farbumschlag des überaus intensiv gefärbten Ions. Man hat auch schon ziemlich früh wahrnehmen können, daß die Geschwindigkeit, mit der dieses Ion reduziert und folglich zerstört wird, nicht allein von dem reduzierenden Ion und seiner Konzentration, sondern auch von einer Reihe anderer Ionen, die sich gleichzeitig in Lösung befinden, abhängig ist. Man hat auch ungefähr zur gleichen Zeit die Kaliumpermanganatreaktion in den Kreis der sogenannten induzierten Reaktionen mit einbezogen. Das sind Reaktionen, die entweder selbst durch gleichzeitig sich abspielende andere Reaktionen eine Beschleunigung erfahren, oder welche andere Reaktionen, die sich gleichzeitig in der Lösung abspielen, beschleunigen oder auch praktisch hervorrufen. Da eine Aktion auch eine Gegenaktion hervorruft, so kann man von einem Vorgang der „gegenseitigen Induktion“ sprechen. Die Rolle des Induktors spielt derjenige Körper, der die träg verlaufende Reaktion durch seine eigene Reaktion einleitet. Als klassisches Beispiel einer mitgeteilten oder übertragenen Reaktionsfähigkeit kann man die Oxydation von As_2O_3 mittels HBrO_3 betrachten. HBrO_3 oxydiert As_2O_3 nicht; ist aber SO_2 zugegen, so

werden beide Körper oxydiert. Man hat also hier eine mitgeteilte Aktivität. Schematisch lautet der einfachste Fall:



Nach der üblichen von LUTHER und SCHILOW¹⁾ angewandten Definition ist **Aktor** derjenige Körper, der die Oxydation (bzw. Reduktion) erzeugt, **Acceptor** derjenige Körper, auf den mit Hilfe eines dritten Körpers — des Induktors — die Sauerstoffoxydation übertragen wird. Ist der Actor, z. B. hier HBrO_3 , in einer zur vollständigen Oxydation beider anderer Körper nicht in ausreichender Menge vorhanden, dann verteilt sich der Sauerstoff zwischen beiden Reduktionsmitteln nach einem Verhältnis, das als Induktionsfaktor bezeichnet wird.

Für die Gruppe der induzierten Reaktionen ist charakteristisch, daß sie vom „Koexistenzprinzip“ abweichen. Wir finden diese Erscheinung daher auch beim Kaliumpermanganatprozeß wieder. Selbst so geringe Mengen von Stoffen, die analytisch kaum mehr nachweisbar sind, üben durch die von ihnen bewirkte zweite Reaktion außerordentliche Unterschiede auf den Ablauf des Kaliumpermanganatprozesses aus. Berücksichtigt man aber, daß jedem Lösungsprozeß eine Hydratation, d. h. also eine chemische Reaktion zwischen dem zu lösenden Stoff und dem Lösungsmittel vorausgeht, und daß der dadurch bedingte deformierte Zustand sich auf die ganze Lösung überträgt, so müssen wir die Gültigkeit des Koexistenzprinzips in Lösung überhaupt bezweifeln.

Prinzipiell muß jeder neue Körper, der sich in Lösung befindet, den Verlauf eines sich gleichzeitig in der Lösung abspielenden Prozesses beeinflussen; denn er ändert ja die Elektroaffinität des Lösungsmittels zu den an der Reaktion beteiligten Stoffen. Wir müssen uns alle in wäßriger Lösung vor sich gehenden Reaktionen unter chemischer Beteiligung des Wassers vorstellen. Ist das Wasser nach einer Richtung beansprucht und bis zu einem gewissen Grade gebunden oder deformiert, so muß die Deformation in der gesamten Lösung „wellenartig“ abklingen. Nun bilden aber diese etwas deformierten Bahnen auch die Bahnen, in denen sich der chemisch durch Endzustände meßbare Prozeß abspielt. Welche Wege ein Körper A , der mit einem Körper B sich verbindet oder anderweitig

¹⁾ LUTHER u. SCHILOW, Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydationsreduktionsvorgänge, *Z. phys. Chem.* 46 (1903), 777.

reagiert, zurückzulegen hat und welche Hindernisse ihm im Wege stehen werden, darüber wissen wir bei den meisten sich abspielenden Ionenreaktionen nichts. Nur die Feststellung der Reaktionskonstante gibt uns manchmal diesbezügliche Fingerzeige. Manchmal kommt es vor, daß auf dem neu durchzumachenden Wege ein Hindernis steht, das nicht zu beseitigen ist, und daß der Prozeß überhaupt nicht geht, manchmal geschieht das Umgekehrte. Manchmal aber hat der Körper *A*, bevor er zum Körper *B* kommt, mit den Körpern *K*, *L*, *M* in Wechselwirkung einzutreten. Die Chemie mit ihren groben Meßmethoden — besonders was die Zeit betrifft — sagt uns über alle diese Vorgänge außerordentlich wenig. Wenn man bedenkt, daß wir die Zustände eines Vorganges bei 5 Variablen nicht mehr verbildlichen können, so sind auch die Aussichten zur vollen Aufklärung der „Zwischenzustände“ eines Prozesses sehr gering.

Ganz besonders starke Beeinflussungen haben wir eben in Gegenwart von Ionen mit schwacher Elektroaffinität zu erwarten, im Gegensatz zu denjenigen Ionen, die ganz stark elektroaffin sind. In den ersteren ist die Ladung frei und kann nach außen beansprucht werden, wirkt durch die umgebende Flüssigkeit auf die in Lösung sich befindlichen gelösten Körper und verändert ihren elektrischen Zustand sowie ihre Bindekraft für Elektrizität, kann daher Spannungen entspannen und neue Wege freilegen. Wie es uns scheint, ist es auch nicht immer notwendig, daß die gegenseitige Induktion von Molekül zu Molekül beider Prozesse durch direkte Berührung zwischen den Einzelkörpern beider gleichzeitig verlaufenden Vorgänge sich abspielt, sondern schon die Veränderung des Zustandes des Milieus kann Reaktionen „einleiten“ und für den Verlauf eines Vorganges mit neuer Geschwindigkeit verantwortlich sein.

Aus dem Meere der Vorgänge, die in der Lösung auftreten, haben die wenigen zeitlich-meßbaren die besondere Aufmerksamkeit der Forscher gefunden. Sehr groß ist die Zahl der Arbeiten besonders in den letzten 25 Jahren, die den Mechanismus der Reaktion des Kaliumpermanganats zum Gegenstand hatten. Es genügt, nur die Arbeiten einiger Forscher zu zitieren, die die Grundlage zum Verständnis der KMnO_4 -Prozesse schufen.

SCHILOW¹⁾ hat in einer Arbeit sich mit der Festlegung des sogenannten Induktionsfaktors beschäftigt. Unter Induktionsfaktor

¹⁾ N. SCHILOW, Studien über Koppelung chemischer Vorgänge I., *Z. phys. Chem.* 42 (1903), 645.

haben wir das Verhältnis der umgesetzten Menge in Äquivalenten des Acceptors zur umgesetzten Menge in Äquivalenten des Induktors zu verstehen. Als Grenzwert des Induktionsfaktors ist die Zahl 2 anzusehen. Auf Grund angestellter Messungen kommt SCHILOW zu dem Schluß, daß der Induktionswert mit steigender Konzentration des Induktors abnimmt. Mit großem Verständnis und Weitblick hat SKRABAL mehrere Arbeiten sowie eine Monographie den induzierten Reaktionen und besonders dem KMnO_4 gewidmet. Er hat den Mechanismus der KMnO_4 -Reduktion in saurer Lösung beschrieben. Seine Arbeiten sind für uns von besonderer Bedeutung, da auch unsere KMnO_4 -Reduktionsversuche in stark saurer Lösung gemacht wurden. In den letzten Jahren hat HOLLUTA¹⁾ mit Hingabe sich dem Reduktionsmechanismus von KMnO_4 in alkalischen sowie schwach sauren Lösungen gewidmet.

Das Ziel unserer Arbeit besteht am wenigsten darin, den Mechanismus der KMnO_4 -Reduktion zu studieren, worüber vom kinetischen Standpunkte eine Reihe von Arbeiten schon veröffentlicht sind. Wir wollten vielmehr unsere besondere Aufmerksamkeit den Lösungsgenossen, die bei diesem Prozesse in Betracht kommen, in ihrem Zusammenhang mit der KMnO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in stark saurer Lösung widmen. Wie wir zeigen werden, haben wir als Basis bei unseren Untersuchungen die Zerstörung des MnO_4^- -Ions und nicht die der anderen Zwischenstufen, die bei dieser Zerstörung eintreten, ins Auge gefaßt. Durch Vergleiche mit dem Gesamtvorgang wird vielleicht dadurch auch das Studium der anderen Oxydationsstufen des Mn erleichtert werden. Die Zahl der induzierten Reaktionen, die zur Lösung von Problemen der reinen und angewandten Chemie herangezogen wurden, ist bei Berücksichtigung der Möglichkeiten, die sich dabei bieten könnten, noch immer nicht groß. Unter diesen Umständen haben unsere Versuche einiges Interesse, da sie, abgesehen von den sich ergebenden Aufklärungen über die Art der Beeinflussungen von Lösungsgenossen auf die Permanganatreduktion, auch rein praktisches Interesse gewinnen in dem Augenblick, in dem wir die Größe der Beeinflussung leicht zahlenmäßig festlegen und aus dieser Größe umgekehrt auf einfache Weise die Menge des betreffenden Lösungsgenossen rasch bestimmen können. Das gilt z. B. für Mn, Fe, Ag, Br, J und andere.

¹⁾ HOLLUTA, *Z. phys. Chem.* (1921—25).

2. Methodisches.

Wir haben unsere Versuche vorläufig auf die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat + Oxalsäure + Säure beschränkt. Es hat sich uns darum gehandelt, unter Bedingungen zu arbeiten, unter denen die Zerstörung des MnO_4^- keine merkliche Menge Mn in Lösung hineinbringt, dabei aber unter allen geprüften Verhältnissen mit einer rasch und genau meßbaren Geschwindigkeit verläuft.

Bekanntlich begünstigt die Anwesenheit einer starken Säure die Entfärbung von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure. Zunächst konnten wir durch Vorversuche feststellen, daß eine in bezug auf $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n/100, in bezug auf H_2SO_4 n/2-Lösung, ferner eine zweite, die in bezug auf H_2SO_4 n/1, auf $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n/10 ist, für diese Reaktionen am geeignetsten sind. Wir wählten dabei als Temperatur 5°C . Die Temperatur wurde bei allen Versuchen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ$ eingehalten. Störungen, die durch Auftreten von Trübung oder Färbung hervorgerufen werden, wurden unter den angeführten Arbeitsbedingungen nie beobachtet. Die Arbeitsweise war die folgende. Für jeden Versuch wurden 30 cm^3 der obengenannten Lösungen verwendet. Die Lösung wurde in ein mit Glasrührer versehenes Gefäß eingebracht und im Glasthermostaten unter Rühren bei 5° gehalten. In dem gleichen Thermostaten befand sich ein zweites Gefäß mit einer n/100- KMnO_4 -Lösung, in die eine unterteilte 1 cm^3 -Pipette tauchte. Aus diesem gleichtemperierten Gefäß wird $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ KMnO_4 in das zweite Gefäß übergeführt und ständig weitergerührt. Mit einer Stoppuhr wurde die Zeit, die zur vollständigen Entfärbung dieser Lösung notwendig war, genau gemessen. Fügt man in der gleichen Weise weitere $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ KMnO_4 hinzu und mißt die Entfärbungszeit, so erhält man jene Entfärbungszahlen, die im Diagramm Nr. 1 eingetragen sind. Die Umdrehungszahl bei allen Versuchen war ungefähr 500 pro Minute. Führt man denselben Versuch unter ganz schwacher Rührung aus, so ändern sich die erhaltenen Zahlen kaum. Die Entfärbungszeiten sind also von der Rührgeschwindigkeit nicht abhängig. Die in Diagramm Nr. 1 eingezeichnete Kurve besteht aus zwei Teilen, aus einem steil fallenden Teil, der der „Inkubationsperiode“, und einem zweiten, der der „Induktion“ entspricht. Bei den weiteren Versuchen wurden nur die ersten zwei Messungen ausgeführt, da sie den charakteristischen Teil der „Inkubationsperiode“ darstellen. Für alle weiteren Diagramme verwendeten wir nur die Zahl, die zur Entfärbung des

ersten halben Kubikzentimeters KMnO_4 n/100 notwendig war. Macht man unter gleichen Bedingungen Messungen der Entfärbungszeiten von $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ KMnO_4 bei vorherigem Zusetzen eines halben Kubikzentimeters der Lösung irgendeines zweiten bestimmten Körpers (vgl. Tabellen), so bekommt man gewöhnlich eine andere Entfärbungszeit. Stellt man sonst identische Versuche an, in denen nur die Konzentration des $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ des Zusatzkörpers variiert wurde, so ergeben sich sogenannte Konzentrationskurven. Der Versuch mit Zusatz eines halben Kubikzentimeters reinen Wassers stellt den gemeinsamen Nullpunkt jeder Konzentrationskurve dar. Die Zahl, die in Gegenwart von nur Permanganat + Oxalsäure + Säure erhalten wurde

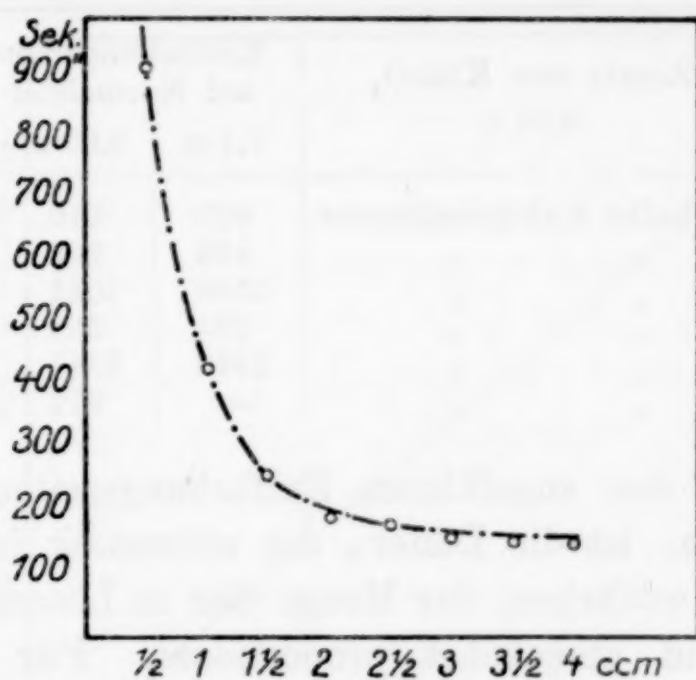


Diagramm 1.

wird als Blindwert angenommen. Sie schwankte bei der Flüssigkeit $\text{n}/10 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{n}/1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ zwischen $15'10''$ und $15'20''$ und wurde bei der Herstellung von neuer Lösung immer neu bestimmt.

Um den Entfärbungseffekt der Erdalkalisalze, des Bleisalzes, sowie anderer in H_2SO_4 schwer löslicher Salze zu messen, wurde auch eine in bezug auf $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n/10, auf HNO_3 n/1-Lösung hergestellt. Der blinde Versuch, wie früher mit 30 cm^3 Lösung + $\frac{1}{2} \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (um das gleiche Volumen bei allen Versuchen einzuhalten), ergab den Wert $15'20''$.

Bei den Versuchen mit ganz konzentrierten Zusätzen mußten wir in etwas abgeänderter Weise arbeiten. Wir setzten zu den 30 cm^3 ursprünglicher Lösung bestimmte Mengen fester Substanzen ohne Berücksichtigung des Eigenvolumens dieser. Da die erhaltenen Zahlen sehr genau (Schwankungen $< 5''$) reproduzierbar sind, so

konnten wir umgekehrt mit Hilfe der erhaltenen Entfärbungszeiten die Konzentration des Lösungsgenossen feststellen. Versuche mit anderen Temperaturen sind im Gange.

3. Über die Entfärbungszeiten von Kaliumpermanganat in Gegenwart von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – H_2SO_4 verschiedener Konzentrationen.

Nach der früher angegebenen Arbeitsweise wurden die Zeiten bestimmt, die notwendig sind, um die Entfärbung von je einem halben Kubikzentimeter $n/100$ - KMnO_4 , das zu 30 cm^3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch zugegeben wird, zu bewirken. Es wurden folgende Werte erhalten.

Tabelle 1.

Nr.	Normalität der H_2SO_4	Zusatz von KMnO_4 0,01 n.	Entfärbungsdauer in Sekunden bei Normalität von Oxalsäure			
			0,1-n	0,02-n	0,01-n	0,002-n
1	1,0	1. halbe Kubikzentimeter	905	510	302	229
2	1,0	2. „ „	430	202	151	118
3	0,5	1. „ „	1506	1041	694	—
4	0,5	2. „ „	704	359	290	—
5	0,2	1. „ „	2975	2317	1735	848
6	0,2	2. „ „	—	972	724	268

Wie wir aus den angeführten Entfärbungszeiten in Sekunden entnehmen können, ist die Dauer, die notwendig ist, um $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ KMnO_4 $n/100$ zu entfärben, der Menge der in Lösung vorhandenen H-Ionen annähernd umgekehrt proportional. Für Lösungen, in denen die Konzentration der $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = n/10$ ist, trifft dies allerdings nicht mehr zu.

Andererseits aber fällt die Entfärbungszeit bei gleichbleibender H_2SO_4 -Menge nicht in dem Maße, in dem die Konzentration der Oxalsäure abnimmt, und zwar ist die Abnahme der Entfärbungszeit bei fallenden Konzentrationen von Oxalsäure um so geringer, je kleiner die H_2SO_4 -Konzentration der Lösung wird.

Nimmt man die Entfärbungszeiten des ersten halben Kubikzentimeters KMnO_4 $n/100$ als Abszisse und diejenigen des nächsten halben Kubikzentimeters als Ordinate, so liegen sämtliche erhaltenen Punkte annähernd auf einer Geraden (vgl. Diagramm 2). Da für die sogenannte „Inkubationsperiode“ (wie wir aus verschiedenen Messungen, die hier anzuführen überflüssig sein wird, entnehmen) die Entfärbungszeiten nur der wenigen ersten halben hinzugefügten Kubikzentimeter KMnO_4 -Lösung maßgebend sind, so kommen wir zu dem Schluß, daß die wirklich charakteristische Zahl für jede

Lösung, die bei der Entfärbung in Betracht kommt, auch nur diejenige nach Zusatz des ersten halben Kubikzentimeters KMnO_4 $n/100$ sich ergebende ist. Außerdem sagt uns diese Tatsache, daß die Art des weiteren Verlaufs der einzelnen Kurven von der Zusammensetzung der Lösung wenig abhängig ist.

Für die weiteren Messungen durch Zugabe von Lösungsgenossen haben wir anfangs eine Lösung, die in bezug auf Oxalsäure $n/100$, auf H_2SO_4 $n/2$ war, verwendet. Da aber die während mehrerer Tage dauernd gebrauchte Lösung fallende Entfärbungszeiten ergab (von $11'30''$ auf $10'30''$), so gingen wir zu einer anderen Lösung über: $n/10\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4/n/1\text{-H}_2\text{SO}_4$. Diese Lösung zeigte bei allen angeführten Messungen gute Konstanz.

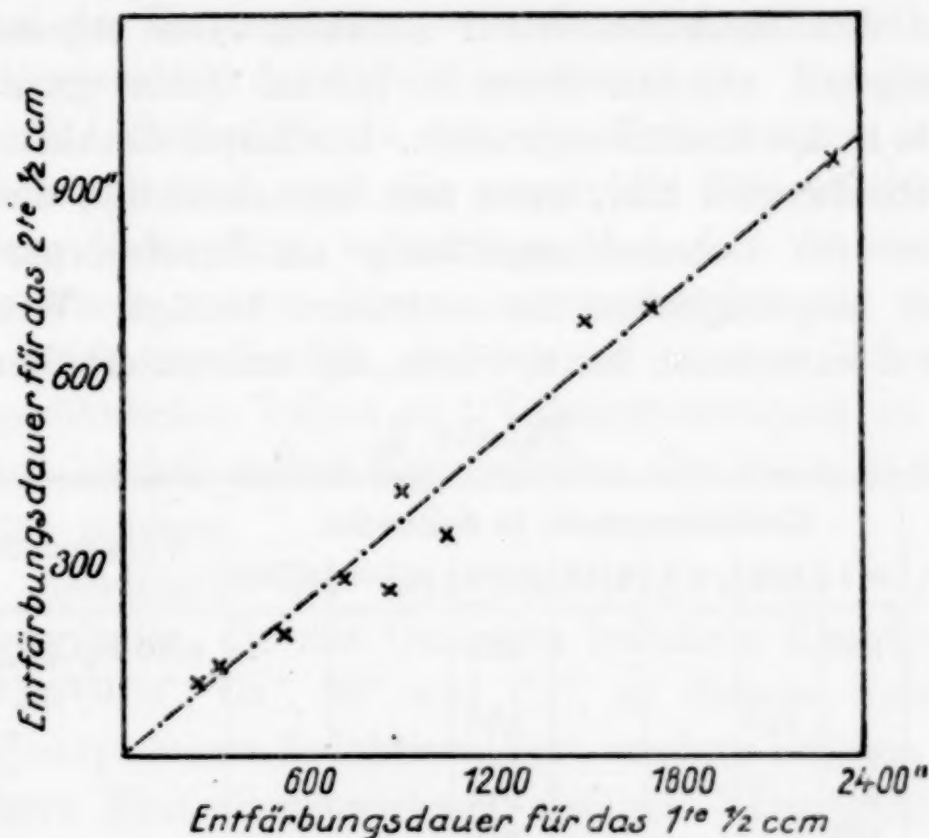


Diagramm 2.

Zwecks Feststellung der Veränderlichkeit sämtlicher früher angeführten Säuregemische haben wir ihre Entfärbungszeiten nach zweiwöchigem Stehen im Dunkeln aufs neue bestimmt. Alle Werte erwiesen sich mit den früher erhaltenen als identisch.

Auch eine Lösung von der Zusammensetzung $n/10\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4/n/1\text{-HNO}_3$, die mehrere Wochen gestanden hatte, erwies sich als absolut konstant.

4. Einfluß von Zusätzen mit kleinem Entfärbungseffekt.

Mit Hilfe unserer ziemlich empfindlichen Entfärbungsmessungen stellten wir eine Reihe von Bestimmungen der Entfärbungszeiten bei 5° (Fehler $< \pm 0,1^\circ$) durch Zugabe von einem halben Kubik-

zentimeter der betreffenden Salzlösung zu 30 cm³ H₂C₂O₄/H₂SO₄-Lösung an. Für Lösungen, die Ba⁺⁺, Sr⁺⁺, Ca⁺⁺ und Pb⁺⁺ enthielten, verwendeten wir eine H₂C₂O₄/HNO₃-Lösung. Der HNO₃-Gehalt in Lösung war n/1. Der blinde Versuch durch Zugabe von 1/2 cm³ H₂O ergab eine Entfärbungsdauer von 920". Dieser Wert entspricht genau dem der entsprechenden H₂SO₄-Lösung. Der H₂C₂O₄/H₂SO₄-Wert schwankte zwischen 910 und 920". Die Konzentration des zugesetzten 1/2 cm³ variierte zwischen 1-n und 0,01-n an Lösungsgenossen oder „Neutralionen“, d. h. an solchen Ionen, deren Effekt auf die Entfärbung von KMnO₄ nicht sehr stark ist, und die im Vergleich zu einer anderen Gruppe von Lösungsgenossen, die wir vielleicht als Induktoren bezeichnen könnten, nur einen geringen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben. Die sogenannten Induktoren dagegen ergeben schon in diesem Gebiet ganz gewaltige Unterschiede in den Entfärbungszeiten. Die Empfindlichkeiten unserer Analysenmethode wird klar, wenn man berücksichtigt, daß die Endkonzentration der Untersuchungslösung am Zusatzkörper nur den 62. Teil der ursprünglichen Konzentration beträgt. Wie man aus der Tabelle 2 entnehmen kann, liegen die meisten erhaltenen Werte

Tabelle 2.

Nr.	Zusatzkörper	Entfärbungszahl in Sekunden							Verwendete Lösung
		n/1	n/2	n/4	n/10	n/50	n/100	n/200	
7	NaCl	820				851			n/10-H ₂ C ₂ O ₄ /n/1-H ₂ SO ₄ (910—920'')
8	NaF		910			890			
9	NaCN	795				880			
10	Li ₂ SO ₄	910				917			
11	KCl	830				850			
12	NH ₄ NO ₃	1000				898			n/10-H ₂ C ₂ O ₄ /n/1-HNO ₃ (920'')
13	Na ₂ HPO ₄		895			922			
14	KH ₂ AsO ₄	802				905			
15	Na-acet.	800				850			
16	KJO ₃				770	} $\frac{800}{n/1000}$ = 855			
17	KClO ₃	917							
18	BaCl ₂	917	912				914		
19	SrCl ₂	906							} n/10-H ₂ C ₂ O ₄ /n/1-H ₂ SO ₄ (920'')
20	CaCl ₂	852		886					
21	Pb(NO ₃) ₂		1270	1170		1032		995	
22	MgCl ₂	860				908			
23	ZnSO ₄	890				910			
24	CdSO ₄	880				912			n/10-H ₂ C ₂ O ₄ /n/1-H ₂ SO ₄
25	Al ₂ (SO ₄) ₃	794				858			
26	Cr ₂ (SO ₄) ₃				777	904			
27	CuSO ₄		690			808			
28	NiSO ₄		768			872			
29	Co(NO ₃) ₂				880	912			

im Gebiet von 800 bis 900"; d. h. im allgemeinen ist die Beeinflussung durch diese Ionen in einem Konzentrationsgebiet, innerhalb dessen die weiter anzuführenden Induktoren gerade charakteristische Induktionskurven ergeben, kaum von Bedeutung. Mit Ausnahme von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und NH_4NO_3 (n/1-Lösung) haben wir keinen Fall beobachtet, wo in Gegenwart eines dieser Ionen eine negative Entfärbungszahl sich ergibt; d. h. eine Zahl in Sekunden, die größer ist als die mit einem halben Kubikzentimeter reinen Wassers erhaltene.

Macht man mehrere Bestimmungen mit demselben Zusatzkörper, so liegen alle erhaltenen Punkte ohne Ausnahme auf einer Geraden. Wir glauben, daß diese letzte Eigenschaft der Beeinflussung, die proportional der Konzentration verläuft, ein charakteristisches Merkmal der Abwesenheit des Induktionseffektes ist. Daß hier Cu^{++} , Ni^{++} und Co^{++} , die gewöhnlich als typische Katalysatoren aus der Erfahrung bekannt sind, und die gerade die Fähigkeit besitzen, in verschiedener Valenzform aufzutreten, bei dem Gemisch HMnO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in stark saurer Lösung gewissermaßen als Neutralionen fungieren, zeigt zur Genüge, daß wir bei unseren Versuchen nicht mit der gewöhnlichen Valenz und Valenzübertragung zu tun haben, sondern daß hierbei andere Eigenschaften der Ionen in den Vordergrund treten müssen.

Vom Standpunkt der Komplexchemie finden wir, daß die zweiwertigen Ionen, die mit Oxalation bekannte Komplexe ergeben, wie Mg^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} und Co^{++} , in diesem Konzentrationsgebiet überhaupt keinen Induktionseffekt, sondern nur eine schwächere oder stärkere Neutralionenwirkung ausüben. Das gleiche gilt für Al^{+++} und Cr^{+++} . Interessant ist, daß das NaF , welches als Induktor beim KMnO_4 -Prozeß fungiert, auf die Entfärbungsgeschwindigkeit von MnO_4' gar keinen Einfluß hat. Das Pb -Ion, das mit Oxalation mehrkernige Kationenkomplexe ergibt, übt auf den Entfärbungsprozeß eine stark negative Wirkung aus, die bei ganz geringer Konzentration von Pb^{++} einen steilen Anstieg erfährt, bei weiterem Zusatz von Pb^{++} nimmt die Kurve eine gradlinige Form an. Dieselbe Erscheinung, aber nach entgegengesetzter Richtung, ergibt das HgSO_4 .

Ganz anders wird das Bild, sobald wir den Einfluß von Kationen sowie Anionen in einigermaßen konzentrierten Lösungen dieser Salze untersuchen. In Tabelle 3 sind einige Entfärbungszahlen für konzentrierte Lösungen von Lösungsgenossen eingetragen. Hier ist der

Unterschied zwischen Cl' und SO_4'' bzw. NO_3' ganz gewaltig. Auch die einzelnen zweiwertigen Kationen verhalten sich verschieden. Mg'' hat scheinbar eine schwache Wirkung, während Zn'' und Cd' sehr stark die Entfärbungszeit herabsetzen. (Al''' hat ebenfalls einen sehr starken Entfärbungseffekt.) Die gefärbten Kationen konnten selbstverständlich in konzentrierter Lösung nicht untersucht werden.

Tabelle 3.

Nr.	Zusatzkörper	Menge festen Salzes in Äquiv.	Entfärbungszeit in Sek.	Nr.	Zusatzkörper	Menge festen Salzes in Äquiv.	Entfärbungszeit in Sek.
30	NaNO_3	0,1	616	37	MgSO_4	0,02	768
31	"	0,01	836	38	ZnSO_4	0,02	368
32	NH_4NO_3	0,025	1000	39	CdSO_4	0,02	280
33	NaCl	0,1	76	40	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,0025	880
34	"	0,01	470	41	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,01	75
35	NaF	0,012	588	42	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,04	1165
36	Na_2HPO_4	0,015	1000	43	Na_2SO_4	0,01	840

5. Einfluß von Zusätzen mit großem Entfärbungseffekt.

Einen ganz anderen Effekt erzeugten eine Gruppe von Verbindungen, die für gewöhnlich als Induktoren bezeichnet werden und denen die Eigenschaft zukommt, in ganz prägnanter Weise, schon bei geringem Zusatz des betreffenden Körpers, die Entfärbungsgeschwindigkeit von KMnO_4 in oxalsaurer Lösung zu verändern. Die Steigerung der Geschwindigkeit ist derart groß, daß sie bei einem Zusatz eines $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ normaler Lösung und darüber nicht mehr verfolgt werden kann. Die Ergebnisse der Messungen der Entfärbungsgeschwindigkeit in Gegenwart dieser Körper bei verschiedener Konzentration in Lösung sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Sie sind auch in das beiliegende Diagramm Nr. 3 eingetragen.

Tabelle 4.

Nr.	Zusatzkörper	Entfärbungsdauer in Sek. bei einem Zusatz von $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ Lösung								Angewandte Lösung
		n/1	n/2	n/5	n/10	n/20	n/50	n/100	n/200	
44	HgSO_4		175	374	432		478			$\text{n}/2\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{n}/100\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (684'')
45	AgNO_3			218	335		528		685	$\text{n}/1\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{n}/10\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (910–920'')
46	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$					289	487	570	715	
47	KBr	83	144	274	385		600			$\text{n}/1\text{-HNO}_3/\text{n}/10\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (920'')
48	AgNO_3		150	535	860					
49	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$						568	680		
50	KBr	37	69				505			

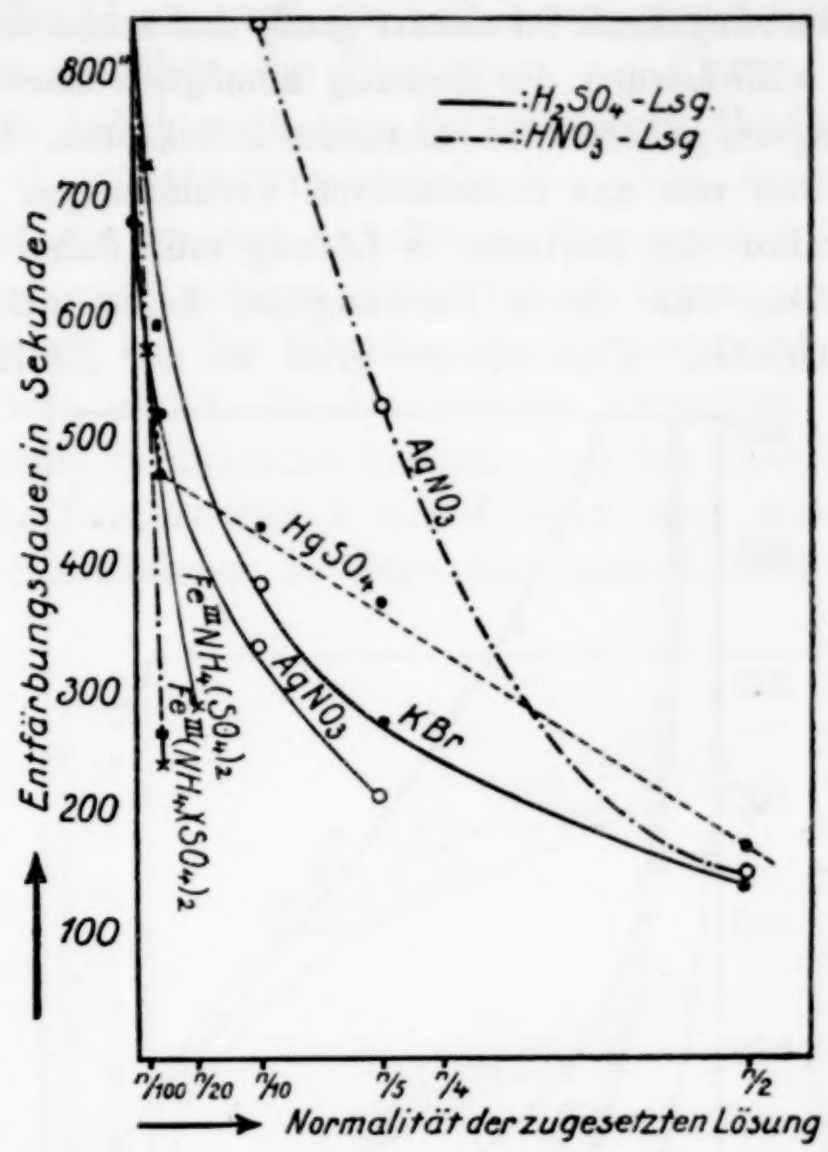


Diagramm 3.

Noch empfindlicher reagiert das KMnO_4 auf die Gegenwart derjenigen Körper, die in Tabelle 5 sowie in das Diagramm Nr. 4 eingetragen sind.

Tabelle 5.

Zusatzkörper	Entfärbungsdauer in Sek. bei einem Zusatz von $\frac{1}{2}$ cm ³ -Lösung									
	n/50	n/100	n/200	n/300	n/400	n/500	n/300	n/1000	n/5000	n/10000
MnSO ₄	57	165	286		380		508	n/1200 = 722		
Fe ^{II} (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂				195		346		685		
As ₂ O ₃			n/250 = 145			320		550	n/2000 = 822	
Na ₂ SO ₃		{ 320 n/150 = 495	675	745				910		
KJ			n/250 = 75			189		315	557	{ 695 n/20000 = 815
MnSO ₄	75		298							

Angewandte Lösung: Nr. 51—55 n/1-H₂SO₄ / n/10-H₂C₂O₄ (910—920''),
Nr. 56 n/1-HNO₃ / n/10-H₂C₂O₄ (920'').

Ihre Entfärbungskraft ist derart groß, daß schon die Gegenwart eines $\frac{1}{2}$ cm³ n/50-Lösung die Messung unmöglich macht. Zu dieser Klasse von Körpern gehören die bekannten Induktoren. Den stärksten Effekt von allen von uns untersuchten Verbindungen hat das KJ. Die Konzentration des letzteren in Lösung muß dabei derart klein gehalten werden, daß durch Permanganat keine merkliche J-Abscheidung stattfindet. Fast ebenso groß ist der Entfärbungseffekt

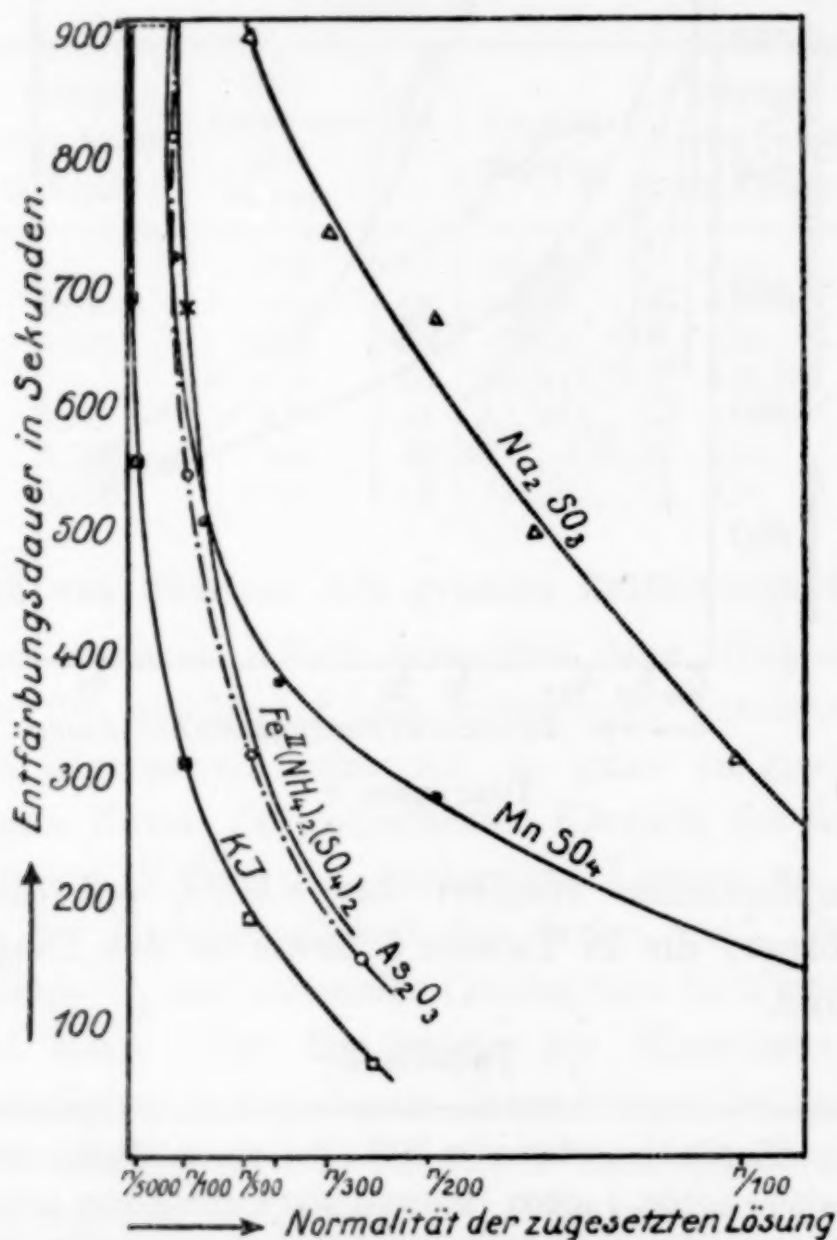


Diagramm 4.

des As₂O₃. Der Meßbereich für Mn⁺⁺ und SO₃⁺⁺ ist für die erwähnten Körper am größten. Merkwürdigerweise ist der Verlauf der KBr- und MnSO₄-Induktionskurven, vom Wirkungsbereich abgesehen, sehr ähnlich. Zu den Körpern, deren Wirkung nicht mit einer gewöhnlichen Oxydation in Zusammenhang gebracht werden kann, gehört Ag⁺ und Fe⁺⁺⁺. Ob für alle hier angeführten Körper ein allgemeines Prinzip ihrer Induktionswirkung aufgestellt werden kann, darüber läßt sich aus unseren Versuchen nichts mit Gewißheit aussagen. Es ist wohl anzunehmen, daß hier die spezifische Natur

sowohl des MnO_4' als auch des $\text{C}_2\text{O}_4''$ maßgebend ist. Für manche Körper wäre vielleicht die Vorstellung am Platze, daß das Permanganat den Induktor in eine Perverbindung überführt und diese letztere mit $\text{C}_2\text{O}_4''$ leicht zersetzbare Komplexe ergibt. Es ist zu erwarten, daß die von uns angeführten Messungen in Gegenwart von Induktoren zu ganz anderen Verhältnissen führen werden als diejenigen, die man bei der Titration von Permanganat in Gegenwart eines Induktors erhält, da bei unseren Versuchen die Induktion durch Mn wenig in Betracht kommt. Aus den Tabellen, sowie zum Teil aus den Diagrammen 3 und 4 kann man einiges über den Einfluß der Säureanionen in Gegenwart eines Induktors entnehmen.

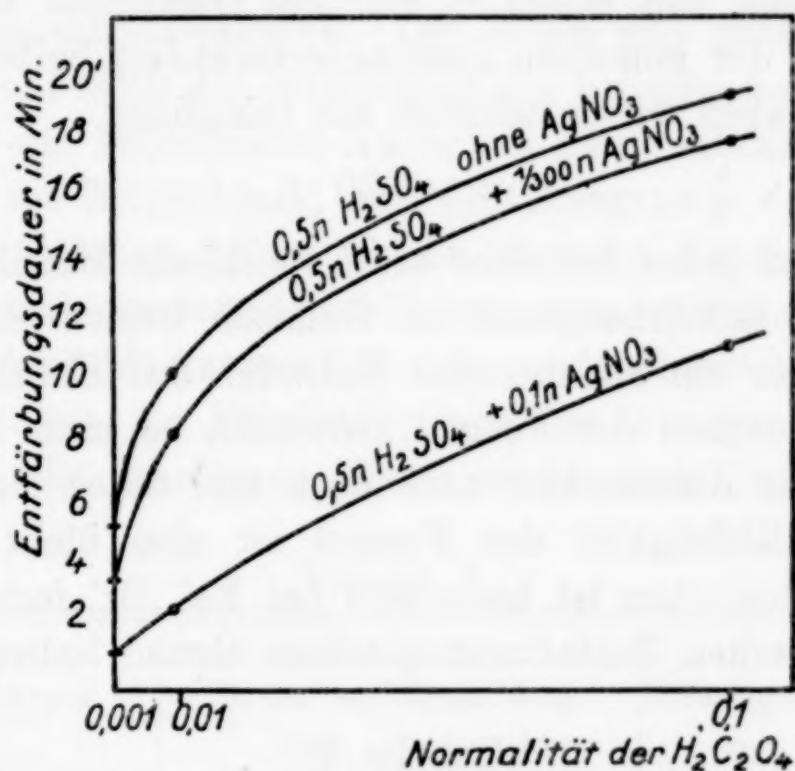


Diagramm 5.

Die Br-Induktion ist z. B. von der Anwendung von H_2SO_4 oder HNO_3 ziemlich unabhängig. Dagegen aber wird der Effekt der Ag-Ionen sehr stark gehemmt, sobald die H_2SO_4 durch entsprechende Menge HNO_3 ersetzt wird, und die Empfindlichkeit wird mindestens auf das Zehnfache reduziert.

Um der Abhängigkeit des Entfärbungseffektes bei gleichbleibender Induktor- und variierender Oxalsäuremenge nachzugehen, haben wir einige Versuche mit je einem $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ 0,1-n, sowie $\frac{1}{300} \text{ n-AgNO}_3$ und je 30 cm^3 0,1-n, 0,01-n und 0,001 n-Oxalsäure angesetzt. Die Zusammensetzung der Lösungen sowie die dabei erzielten Entfärbungszahlen sind aus dem Diagramm 5 zu entnehmen. Aus dem analogen Verlauf der Kurven bei verschiedenen Oxalsäure-

mengen kann man schließen, daß die Induktion durch Ag-Ionen von der angewandten Oxalsäurekonzentration unabhängig ist.

Weiterhin war es für uns von Interesse zu sehen, wie sich der Entfärbungseffekt bei Anwesenheit von zwei die Entfärbung stark beeinflussenden Lösungsgenossen gestaltet. In Tabelle 6 sind die Zusammensetzungen der einzelnen Versuche, ihre Einzeleffekte sowie Gesamteffekte eingetragen. Wie man aus dieser Tabelle entnehmen kann, ist die Entfärbungsdauer in Gegenwart von zwei Induktoren ohne Ausnahme immer kleiner als diejenige des kräftiger wirkenden Induktors. Bezeichnet man die Entfärbungszeit des einen Induktors mit t_1 , die des zweiten Induktors mit t_2 und die Entfärbungszeit bei einem Zusatz von einem $\frac{1}{2}$ cm³ des Gemisches beider, indem die Normalität der einzelnen Zusätze unverändert beibehalten bleibt, mit t_3 , dann haben wir annähernd die Gleichung

$$t_1 \cdot t_2 = 920 \cdot t_3,$$

was besagt, daß jeder Induktor seine spezifische Beteiligung bei der Reduktion der Entfärbungszeit im Gemisch beibehält. Wir hätten also hier ein annäherndes Zutreffen des Koexistenzprinzips. Was die Genauigkeit der Formel anbetrifft, so muß berücksichtigt werden, daß die Ablesefehler nach oben und unten sich summieren können. Die Richtigkeit der Formel ist also nicht abzustreiten. Ein starkes Abweichen ist besonders bei Fe^{III}/Br⁻ festzustellen, was in einer chemischen Beeinflussung seinen Grund haben kann.

Tabelle 6.

Nr.	Zusatz von $\frac{1}{2}$ cm ³		Entfärbungsdauer in Sek.		Angewandte Lösung	$t_1 \cdot t_2$	$920 \cdot t_3$
	Gemisch	Normalität	einzel	zusammen			
57	{ AgNO ₃ MnSO ₄	1/10 1/400	335 380	{ 115	n/10 H ₂ C ₂ O ₄ n/1 H ₂ SO ₄	127300	105800
58	{ AgNO ₃ MnSO ₄	1/50 1/400	528 380	{ 200		200640	184000
59	{ AgNO ₃ MnSO ₄	1/20 1/400	432 380	{ 160		164160	147200
60	{ AgNO ₃ Fe ^{III} NH ₄ (SO ₄) ₂	1/50 1/50	528 487	{ 262		257136	241040
61	{ KBr MnSO ₄	1/10 1/400	385 380	{ 185		146300	170200
62	{ KBr MnSO ₄	1/50 1/400	600 380	{ 295		228000	271400
63	{ KBr Fe ^{III} NH ₄ (SO ₄) ₂	1/20 1/100	492 570	{ 465		280440	427800
64	{ KBr Fe ^{III} NH ₄ (SO ₄) ₂	1/50 1/100	600 570	{ 538		342000	494900

Verwendet man an Stelle eines Gemisches von zwei Induktoren eine Lösung aus einem Neutralsalz und einem Induktor, so beeinflußt das erste die Entfärbungskraft des letzten nicht.

6. Über die quantitative Messung von Ionen auf Grund ihres KMnO_4 -Entfärbungseffektes.

Wie aus dem Vorhergehenden zu entnehmen ist, wird die Geschwindigkeit der Zerstörung des MnO_4^- -Ions äußerst stark von der Anwesenheit der früher angeführten Körper beeinflußt. Die Größe des Effektes hängt einerseits von der spezifischen Natur des betreffenden Induktors und andererseits von seiner Konzentration in Lösung ab. Jeder dieser Körper ergibt bei unseren Messungen seine spezifische Konzentrationskurve. Die obere und untere Meßgrenze mit der Stoppuhr stellt den Meßbereich des betreffenden Körpers dar. Zeichnet man die betreffenden Kurven in entsprechendem Maßstabe, so haben wir die Möglichkeit, aus dem Diagramm seine Menge in Lösung zu entnehmen. Eine solche Messung dauert, sobald die Apparatur einmal zusammengestellt ist, etwa 10 Minuten. Aus den von uns gemachten Messungen läßt sich der Meßbereich der einzelnen Körper, also auch die Empfindlichkeit der Analyse angeben. In Tabelle 7 sind die erhaltenen Werte sowie ihre Umrechnung eingetragen.

Tabelle 7.

Nr.	Zusatzkörper	Meßbereich bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ cm ³ auf 30 cm ³ -Lsg.		In $\frac{1}{2}$ cm ³ zugesetzter Lösung enthalten in mg	
		von	bis	von	bis
65	HgSO_4	$(\frac{1}{2} \text{ cm}_3) < n/2$	$> n/100$	37,0	0,74
66	AgNO_3	$< n/5$	$> n/200$	17,0	0,43
67	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$	$< n/20$	$> n/200$	2,2	0,22
68	KBr	$n/2$	$> n/100$	29,7	0,59
69	MnSO_4	$n/50$	$n/1500$	0,755	0,0025
70	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	$< n/300$	$> n/1000$	0,023	0,0071
71	As_2O_3	$< n/250$	$> n/2000$	0,0066	0,00082
72	Na_2SO_3	$n/75$	$n/1000$	0,042	0,00315
73	KJ	$n/250$	ca. $n/20000$	0,0332	0,000415

Wie man aus den Zahlen entnehmen kann, liegt die Meßgrenze nach unserer Methode bei den Körpern, die in Tabelle 5 angeführt sind, bei mindestens der hundertfachen Empfindlichkeit derjenigen der analytischen Chemie. Die Meßgrenze der übrigen Körper nähert sich dagegen derjenigen der analytischen Chemie. Wie eine Vergleichsrechnung mit der Stärkeindikatormethode für Jod ergibt, übersteigt die Empfindlichkeit der Jodmessung nach unserer Methode diejenige des Stärkenachweises.

Was die Bestimmungsart betrifft, so könnte sie sich aus praktischen Gründen folgendermaßen gestalten. Man verwendet eine Lösung, die in bezug auf H_2SO_4 2/n, auf $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n/5 ist. Von dieser Lösung (um sich an unsere Flüssigkeitsmengen zu halten) werden 15 cm^3 entnommen, mit 15 cm^3 der zu untersuchenden Lösung vermischt und gerührt.

Diese Angaben bezwecken nicht, eine genaue Bestimmungsmethode hier anzugeben, sondern mehr, das Prinzip der Anwendung der Entfärbungsgeschwindigkeit von $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zur quantitativen Bestimmung von Fe, Mn, As, Hg, Ag, Pb, Br, J, SO_3'' und auch anderer Elemente oder Verbindungen in extremer Verdünnung, wo die gewöhnliche chemische Analyse gerade versagt, klarzulegen.

In nächster Zeit soll eine dieser Frage gewidmete Arbeit von uns Näheres darüber mitteilen.

Zusammenfassung.

1. Die Erscheinung der Induktion sowie eine Vorstellung über ihren Verlauf wird diskutiert. Es wird auf den Zusammenhang der Induktion mit dem elektrischen Zustand der Lösung hingewiesen und die Frage der Zerstörung des MnO_4' aufgeworfen.

2. Nach einer in der Arbeit beschriebenen Methode wurde der Einfluß verschiedener Lösungsgenossen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit des MnO_4' bestimmt.

3. Es wurde festgestellt, daß in verdünnten Lösungen der Einfluß von Neutralionen sehr klein ist, daß aber in konzentrierten Lösungen der Einfluß dieser Ionen sich ganz verschieden gestaltet. Zn'' , Cd'' , Al''' sowie Cl' beschleunigen in konzentrierter Lösung sehr stark die Entfärbung.

4. Einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Zerstörung des MnO_4' üben Fe'' , Fe''' , Ag' , Mn'' , Hg'' , Pb'' , As_2O_3 , SO_2 , Br' und J' aus. Die darauf bezüglichen Ergebnisse wurden tabellarisch und diagrammatisch festgelegt. Der Einfluß gleichzeitiger Anwesenheit zweier Induktoren wurde für verschiedene Paare gemessen und eine Formel für ihre Wirkung aufgestellt.

5. Die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der früher erwähnten Körper durch Messung ihres Einflusses auf die Entfärbungsgeschwindigkeit von MnO_4' wird festgestellt.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1928

Zur Kenntnis des Osmiums.

Eine ausführliche Übersicht der Arbeiten von L. Tschugajeff[†] über Osmium.

Abhandlung III.

Von E. FRITZMANN.

Vorwort.

Die Abfassung dieser Übersicht ist durch eine ganze Reihe von mir unabhängiger Umstände und ungünstiger Verhältnisse stark aufgehalten worden. Obgleich alles dazu gehörige Material noch nicht endgültig bearbeitet ist, so sehe ich mich durch das Erscheinen der Arbeit von D. M. JOST und R. J. WHITE¹⁾ vor kurzem dazu veranlaßt, alle meine laufenden Arbeiten einzustellen und das, teilweise noch unbekannte, teilweise in kurzen Mitteilungen (russisch) berichtete Material von L. TSCHUGAJEFF über Osmium zu sammeln und in einer zugänglicheren Sprache zu veröffentlichen.

Die erwähnte Abhandlung der amerikanischen Chemiker gibt ganz genau die von L. TSCHUGAJEFF 1918 ausgeführte Untersuchung wieder, „über den Teilungskoeffizienten des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid, Wasser und Alkali“, von der er selbst 1920 kurz berichtete²⁾ und die nach seinem Tode 1924 nochmals vermerkt³⁾ wurde. Es liegt mir nicht daran, in Streitigkeiten und Widerlegungen einzutreten, sondern zu konstatieren, daß die Priorität und das Verdienst der Lösung der Frage über die Säurefunktion des Osmiumtetroxyds dem berühmten Forscher L. TSCHUGAJEFF allein zukommt. Doch darüber Näheres im Text.

Die Untersuchungen von Prof. L. TSCHUGAJEFF über Osmium zerfallen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt alle Arbeiten über die chemische Natur des Osmiumtetroxyds: 1. Eine neue Re-

¹⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.* 50 (1928), 81.

²⁾ Mitteilungen über wiss.-techn. Arb. d. Republ. II (1920), S. 124 (Moskau, russ.).

³⁾ *Ber. d. Platininst.* 3 (1924), 78 (russ.).

aktion auf Osmiumtetroxyd¹⁾, 2. Über die salzbildenden Eigenschaften der Osmiumsäure²⁾, 3. Über die Verteilung des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid, Wasser und Alkali³⁾, 4. Katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Osmiumtetroxyd⁴⁾, 5. Über die Destillationsgeschwindigkeit des Osmiumtetroxyds aus wäßrigen Lösungen.⁵⁾ Zur zweiten Gruppe gehören zwei Untersuchungen über Komplexverbindungen des Osmiums: 6. Über eine neue komplexe Base des Osmiums⁶⁾, 7. Umwandlungen in der Reihe der Osmiamsäurederivate.⁷⁾

I. Über die chemische Natur des Osmiumtetroxyds.

Einleitung.

In seinen letzten Lebensjahren wandte sich L. TSCHUGAJEFF einem ihm ganz neuen Gebiete zu, nämlich der Untersuchung des Osmiums, und sogleich konzentrierte er hier seine ganze Aufmerksamkeit auf die brennende Hauptfrage über den interessanten und zugleich rätselhaften Charakter der einfachen und typischen Sauerstoffverbindung des Osmiums, des Osmiumtetroxyds. Die Frage über die chemische Natur dieses Oxyds war bis L. TSCHUGAJEFF ungelöst geblieben, obgleich seit der Entdeckung desselben durch TENNANT 1804 und seit der ersten Untersuchung von VAUQUELIN 1814 ein Jahrhundert verflossen war; die darauffolgenden Untersuchungen dieses Oxyds betrafen hauptsächlich diejenigen Reaktionen, welche von einer Reduktion desselben und von einem Übergange in Verbindungen niedrigerer Valenz begleitet werden. Die einen (BERZELIUS, in jüngster Zeit D. MENDELEJEFF und W. OSTWALD) halten das Osmiumtetroxyd für das Anhydrid einer schwachen Säure,

¹⁾ *Journ. Russ. Chem. Ges.* 48 (1916), 1956; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 68.

²⁾ *Journ. Russ. Chem. Ges.* 50 (1918), 294; *Mitteil., l. c.* S. 213 in ²⁾. *Compt. rend.* 167 (1918), 162.

³⁾ *l. c.* S. 213 in ²⁾ und ³⁾. Vorgetragen in der Sitzung des Platininst. vom 2. Dezember 1918.

⁴⁾ *l. c.* S. 213 in ³⁾, vorgetragen 2. März 1922 in der Sitzung d. Russ. Chem. Ges.

⁵⁾ Protokoll d. Sitzung des Platininst. vom 18. März 1919, vorgetragen daselbst.

⁶⁾ *Ber. Platininst.* 4 (1926), 48; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 65.

⁷⁾ *Journ. Russ. Chem. Ges.* 52 (1920), 424.

die anderen [CLAUS¹⁾, und nach ihm VÈZES²⁾ und MOISSAN³⁾] sprechen dieser Verbindung jegliche Säurenatur ab.

Mit feiner einsichtsvoller und kritischer Schärfe, die ihm stets eigen war, lenkte L. TSCHUGAJEFF, mit dem ersten Schritte auf diesem neuen Gebiete, seine Arbeit sicher und zuversichtlich auf die Feststellung des Säurecharakters des Osmiumtetroxyds. Dem talentvollen Experimentator gelang es auch sehr bald, glänzende Erfolge in dieser Hinsicht und zweifellose Beweise für die Säurefunktion dieses höchsten Osmiumtetroxyds zu erzielen: zum ersten Male sind von ihm durch unvermittelte Bindung des Osmiumtetroxyds mit tertiären Basen komplexe Derivate desselben mit Urotropin usw., und mit metallischen Basen gut kristallisierte und analytisch reine Salze dargestellt, was niemand bis dahin erreicht hatte, obgleich es längst bekannt war, daß Alkalien anscheinlich auf Osmiumtetroxyd einwirken.

Aber ungenügend für die endgültige Aufklärung und Lösung dieser wichtigen Frage erschien dem vorsichtigen und in seinem Urteil gediegenen Forscher, wie L. TSCHUGAJEFF, dieser Erfolg und sogleich unternahm er (1918) die sehr wichtige und interessante Untersuchung über die Verteilung des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid, Wasser und Alkali, wobei er konstatierte, daß der Teilungskoeffizient des Osmiumtetroxyds durch Zugabe von Ätznatron zu Wasser sich bedeutend verändert und daß dieses Oxyd auf keinen Fall für eine indifferente Verbindung gehalten werden kann und daß dasselbe offenbar das Gepräge eines Säureanhydrids aufweist.

Auch dieses genügte ihm nicht, und 1921 suchte er auch in der Kinetik der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Osmiumtetroxyd in Gegenwart von Alkali noch feinere Beweise für seinen Grundsatz aufzufinden; es erwies sich, daß hier ein deutlich ausgeprägtes Maximum existiert, das wahrscheinlich der höchsten Ionenkonzentration des entstandenen Osmiumtetroxydsalzes (sog. Osmium-

¹⁾ CLAUS, *Bull. de l'Acad. St. Petersb.* 6 (1863), 169; CLAUS nähert das Osmiumtetroxyd den Peroxyden.

²⁾ VÈZES, *Encyclopédie chim. M. FREMY T. III cah. 17, fasc. 1, p. 70* (1900): „Das Osmiumtetroxyd, OsO_4 , mit Unrecht Osmiumsäure, Überosmiumsäure genannt, ist in Wirklichkeit keine Säure.“

³⁾ MOISSAN, *Traité de chimie minérale de MOISSAN*: „Das Osmiumperoxyd ist kein Anhydrid (CLAUS). Die wäßrige Lösung färbt Lackmus nicht rot und ist kein Elektrolyt (BLECKERODE); es verbindet sich nicht mit Alkalien zu Salzen.“

tetroxydhydration) entspricht, und daß durch weitere Zugaben von Natriumhydroxyd die Geschwindigkeit der Zersetzung um viele Zehnfache sinkt, was mit der Verminderung der Anzahl freier Ionen des Osmiumtetroxydhydrates in engem Zusammenhange steht. Diese Methode muß für eine viel empfindlichere als die Leitfähigkeitsbestimmung angesehen werden.

Aus dem Gesagten ist nun deutlich zu ersehen, daß es L. TSCHUGAJEFF gelungen ist, die Säurefunktion des Osmiumtetroxyds experimentell deutlich festzustellen und daß zweifellos ihm im vollen Maße das Verdienst der Lösung dieser komplizierten, über ein Jahrhundert offen gebliebenen Frage zukommt. Damit will ich nicht im mindesten die Bedeutung der Arbeit und das Verdienst der oben erwähnten amerikanischen Chemiker schmälern, da sie offenbar nur durch die Unzugänglichkeit der russischen Sprache und Literatur dazu gekommen sind, also in Unkenntnis der Arbeit von L. TSCHUGAJEFF dieselbe Untersuchung neun Jahre später unternommen haben.

1. Komplexe Derivate des Osmiumtetroxyds.

Von L. TSCHUGAJEFF † und J. TSCHERNJAJEFF.

Diese Untersuchung erweist sich als die erste Arbeit TSCHUGAJEFF's über Osmium und ist unter dem Titel „eine neue Reaktion auf Osmiumtetroxyd“¹⁾ veröffentlicht worden. Hier wird das experimentelle Material von einem ganz anderen Gesichtspunkte aus besprochen, als in der zitierten Notiz.

Bis 1916 war keine einzige komplexe oder andersartige Verbindung bekannt, die man für ein direktes Derivat des Osmiumtetroxyds hätte halten können. Verbindungen dieser Art kann man leicht darstellen, indem man auf Osmiumtetroxyd einige tertiäre Basen einwirken läßt, wie z. B. Urotropin, Pyridin, Pikolin, Chinolin usw.

Durch Einwirkung von überschüssigem Urotropin auf Osmiumtetroxyd wird eine Verbindung erzielt, welche in Form von orangefarbenen Schuppen oder flachen Nadeln kristallisiert und in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Diese Verbindung ist von verhältnismäßig bedeutender Stabilität: dieselbe scheidet keinen Osmiumtetroxydgeruch²⁾ aus, falls keine Feuchtigkeit vorhanden ist. Zur Ana-

¹⁾ l. c. im Vorwort.

²⁾ Die Geruchsgrenze derselben beträgt etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mg/cm³, dreimal geringer als für Jodoform ($6 \cdot 10^{-5}$). WARTENBERG.

lyse wurde die Verbindung nach DENNSTEDT verbrannt und das gebildete Osmiumtetroxyd über einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung gesammelt und nach KLOBBIE titriert; der Stickstoffgehalt wurde nach DUMAS bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1073 g Substanz forderten 15,48 cm³ Na₂S₂O₃ (Titer 0,001174 J.).

0,1467 g Substanz gaben 11,7 cm³ N₂ bei 22° und 747 mm.

	Ber. für C ₈ H ₁₂ N ₄ Os ₂ O ₈ :	Gef.
Os	63,08	63,31
N	9,26	9,28

Hieraus folgt die Zusammensetzung dieser Verbindung laut der Bruttoformel (CH₂)₆N₄ · 2OsO₄. Da die Verbindung in Wasser schwer löslich ist, so kann dieselbe zur Bestimmung von Osmiumtetroxyd oder von Urotropin dienen.¹⁾

Die Pyridinverbindung ist auch kristallinisch, konnte aber in reinem Zustande nicht ausgeschieden werden.

Leider sind keine weiteren Materialien über diese Frage vorgefunden worden, aber es steht außer Zweifel, daß L. TSCHUGAJEFF sich für diese Klasse von Verbindungen weiter interessiert haben muß, da in seinen letzten Präparaten sich eine Reihe Aminoderivate des Osmiumtetroxyds vorfanden.

2. Über die salzbildenden Eigenschaften des Osmiumtetroxyds.

Von L. TSCHUGAJEFF †.

Außer als zweite Arbeit über Osmium und direkte Folge der vorhergehenden, erscheint diese Untersuchung sehr wichtig und interessant für die Lösung der Frage über die chemische Natur des Osmiumtetroxyds, wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist. Diese Untersuchung ist von L. TSCHUGAJEFF in Form von kurzen Protokollnotizen unter verschiedenen Titeln zu verschiedenen Zeiten²⁾ veröffentlicht worden, was darauf hinweist, daß er derselben eine große Bedeutung zuschrieb.

¹⁾ Etwa 0,05 mg Urotropin sind noch bequem zu bestimmen: eine 1%ige Osmiumtetroxydlösung wird der zu untersuchenden Lösung im Überschuß zugegeben, wobei die Urotropinlösung vorher durch Eindampfen zu konzentrieren ist.

²⁾ Über salzbildende Eigenschaften der Osmiumsäure, *Journ. Russ. Chem. Ges.* 50 (1918), 294; Über die Säurefunktion des Osmiumtetroxyds, *Compt. rend.* 167 (1918), 162; Über die Chemische Natur des Osmiumtetroxyds, *Mitteil. der Republ. II* (1920), 124.

Trotz vollständiger Ausarbeitung der hier berührten Frage, wie aus dem folgenden zu ersehen ist, hat L. TSCHUGAJEFF aus gewohnter Vorsicht keine ausführlichen Daten darüber veröffentlicht, um noch mehr beweiskräftiges Material anzusammeln. Dieser Umstand gab E. KRAUSS und D. WILKEN¹⁾ Anlaß in ihrer Abhandlung „über das Osmium-8-oxyd“ die Existenz der von TSCHUGAJEFF dargestellten Verbindungen, wenn auch in vorsichtiger Weise, zu bezweifeln: ausführlich darüber l. c., S. 156; hier seien nur einige Sätze angeführt. 1. . . . (wir) sind der Ansicht, daß vor der Untersuchung Zersetzung eingetreten ist, zum mindesten findet sich . . . nicht eine Andeutung für einen Beweis, daß . . . 2. . . . ist es uns nicht gelungen, wieder mit Ausnahme der ersten, Verbindungen von der von TSCHUGAJEFF angegebenen Zusammensetzung zu gewinnen, sondern . . . 3. . . . daß wir nie nach dem von TSCHUGAJEFF angegebenen Verfahren — Zusammenbringen der wäßrigen Lösungen des Osmium-8-oxyds und der Alkalihydroxyde — . . . Verbindungen des achtwertigen Osmiums erhalten haben . . .

Die weiter beschriebenen Daten beweisen, daß die genannten Autoren durch die Kürze des Berichts in Irrtum geraten sind; außerdem ist in der französischen Notiz von TSCHUGAJEFF nur für den speziellen Fall von Caesiumhydrat von einem Zusammenbringen der wäßrigen Lösungen die Rede.

Auf eine sehr einfache und elegante Weise, die von den komplizierten Handhabungen von KRAUSS und WILKEN vollständig absticht, ist es TSCHUGAJEFF gelungen, wohldefinierte Individuen von Salzen darzustellen, während die erstgenannten Autoren bei der Wiederholung der TSCHUGAJEFF'schen Versuche in denselben Fehler verfielen, der weiter unten vermerkt ist.

„Das Osmiumtetroxyd²⁾, eine der wichtigsten und interessantesten Verbindungen des metallischen Osmiums, erhielt anfänglich die Benennung ‚Osmiumsäure‘. In der Folge aber fing KLAUS, und nach ihm viele anderen Chemiker an, die Säureeigenschaft dieser Substanz zu verneinen, indem sie sich hauptsächlich darauf beriefen, daß es niemandem gelungen sei, Salze darzustellen, die diesem Oxyde als einem Säureoxyde entsprechen.“

„Es erwies sich, daß der Grund der Mißerfolge, welche in dieser Hinsicht viele Forscher, angefangen von BERZELIUS und KLAUS, be-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 151.

²⁾ Text L. TSCHUGAJEFF's aus e. russ. Notiz.

troffen haben, in der äußerst großen Löslichkeit der dadurch gekennzeichneten Salze des Osmiumtetroxyds liegt. In äußerst konzentrierten Lösungen können dieselben ohne weiteres dargestellt werden, und eines derselben, nämlich das der Zusammensetzung $(\text{OsO}_4)_2 \cdot \text{CsOH}$ entsprechende Caesiumsalz, scheidet sich sogar aus mäßig konzentrierter Lösung nach Zusammenbringen der Komponenten aus.“

1. Verbindung von Osmiumtetroxyd mit Kaliumhydroxyd.

Die Kaliumverbindung wird durch Wechselwirkung von 2 g festem Osmiumtetroxyd und etwa 1,5 g festem Kaliumhydrat in Gegenwart von 0,6 g Wasser dargestellt. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle wurden auf einer porösen Tonplatte abgepreßt und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und festem Kaliumhydrat getrocknet. Ausbeute 2,4 g. In der Masse ist die Substanz von fast schwarzer Farbe, unter dem Mikroskop stellt dieselbe sechskantige Tafeln von gelbbrauner Farbe dar.

Die Analyse der in dieser Arbeit (2) beschriebenen Salze wird in sehr einfacher Weise ausgeführt: die Bestimmung des Metallgehalts im Salze wird durch Titrieren mit Schwefelsäure in Gegenwart von Methylorange, und die Bestimmung des Osmiumgehalts — durch Titrieren mit Hyposulfit nach KLOBBIE (weiter in Arbeit (3) darüber ausführlicher) ausgeführt. Die Titer betrugen: für Schwefelsäure = 0,00480, für Hyposulfit = 0,003225 J.

Die Analyse der Kristalle ergab:

- I. 0,1054 g forderten 5,8 cm³ H₂SO₄ und 46,1 cm³ Na₂S₂O₃.
- II. 0,1068 g forderten 6,3 cm³ H₂SO₄ und 45,4 cm³ Na₂S₂O₃.
- III. 0,1251 g forderten 6,9 cm³ H₂SO₄ (Ablesung mißlungen).

	Ber. für		Gef.		
	OsO ₄ · 2KOH	I	II	III	
K	21,23	21,01	22,54	21,07	
Os	52,04	52,20	51,54	—	

Im Mittel das Verhältnis K : Os = 2 : 1.

Die Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege ergaben folgende Resultate:

0 = 1,422°. Gewicht des Wassers aus der Pipette = 9,84 g.

- 1. 0,5974 g Substanz in 9,84 g Wasser: $t_1 = 0,234^\circ$ $\Delta_1 = 1,178^\circ$.
- 2. 0,3036 g Substanz in 9,84 g Wasser: $t_2 = 0,763^\circ$ $\Delta_2 = 0,659^\circ$.
- 3. 0,0948 g Substanz in 9,84 g Wasser: $t_3 = 1,182^\circ$ $\Delta_3 = 0,240^\circ$.
- 4. 3,2400 g der Lösung (2) in 9,84 g Wasser: $t_4 = 1,070^\circ$ $\Delta_4 = 0,352^\circ$.

Die Berechnung ergibt:

1. $C_1 = 6,07$ %	$M_1 = 95,8$	$i_1 = 3,83.$
2. $C_2 = 3,187$	$M_2 = 90,0$	$i_2 = 4,08.$
3. $C_3 = 0,9634$	$M_3 = 74,7$	$i_3 = 4,91.$
4. $C_4 = 1,368$	$M_4 = 72,3$	$i_4 = 5,08.$

2. Verbindung des Osmiumtetroxyds und Rubidiumhydroxyds.

Das Osmiumtetroxyd bildet mit Rubidiumhydroxyd höchstwahrscheinlich zwei verschiedene Verbindungen: bei Überschuß von Alkali — anscheinlich $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{RbOH}$ (analytisch nicht rein, denn $\text{Rb} : \text{Os} = 1,6 : 1$), die nach Umkristallisieren aus geringer Menge Wasser die Verbindung $\text{OsO}_4 \cdot \text{RbOH}$ ergibt.

a) Bei Überschuß von Rubidiumhydrat. Nimmt man 1 g festes Osmiumtetroxyd auf 1 g festes Rubidiumhydrat, in Gegenwart von $0,5 \text{ cm}^3$ Wasser, erhitzt das Gemisch und kühlt es danach unter beständigem Reiben mit einem Glasstabe, so scheidet sich ein fein kristallinischer Niederschlag von der Farbe des roten Phosphors aus, der aus kleinen Prismen oder feinen Nadeln besteht. Die Analyse ergab das Verhältnis $\text{Rb} : \text{Os} = 1,6 : 1$.

b) Bei theoretischen Mengen $\text{Rb} : \text{Os} = 1 : 1$. Nimmt man ungefähr 1,3 g Osmiumtetroxyd auf 0,5 g Rubidiumhydrat und 0,5 g Wasser, so bildet sich ein Niederschlag einer orangefarbenen Substanz, welcher aus großen, schönen kristallinen und daneben auch kleinen Tafeln besteht. Die Analyse ergab das Verhältnis $\text{Rb} : \text{Os} = 2 : 3$. Vielleicht stellt der Niederschlag ein Gemisch von zwei Verbindungen dar.

c) Daraufhin wurden die Reste von den Substanzen (a) und (b) zusammengefügt, aus sehr geringer Menge Wasser umkristallisiert; die Kristalle wurden auf der Tonplatte abgepreßt, über Phosphor-pentoxyd und festem Kaliumhydrat getrocknet. Es wurden gleichartige Kristalle erzielt: braunfarbige Tafeln von noch viel größeren Dimensionen als in (b) (vielleicht eine dritte Verbindung?)

Die Analyse der großen, braunen sechskantigen Tafeln ergab folgendes:

- I. 0,1142 g Substanz forderten $3,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ und $50 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 II. 0,0341 g Substanz forderten (Ablesung mißlungen), $15 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{OsO}_4 \cdot \text{RbOH}$	I	II
Rb	23,81	24,06	—
Os	53,50	52,55	53,34

Das Verhältnis $\text{Rb} : \text{Os} = 1,02 : 1$.

3. Verbindung des Osmiumtetroxyds mit Caesiumhydroxyd.

Das Osmiumtetroxyd bildet mit Caesiumhydrat zwei wohldefinierte Verbindungen.

a) Die Verbindung $\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Mol OsO_4 auf 2 Mol CsOH gewählt. Die anfänglich gelb gefärbten Kristalle nahmen nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydrat eine bräunliche Färbung an. Die Verbindung stellt große bräunliche sechskantige Tafeln dar. Die Analyse dieser Kristalle ergab folgendes:

- I. 0,1210 g Substanz forderten $3,1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ und $45 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 II. 0,1396 g Substanz ¹⁾ forderten $3,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ und $51,9 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

	Ber. für $\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$	Gef.	
		I	II
Cs	32,84	33,30	32,66
Os	47,16	47,48	45,08

Das Verhältnis (II) aus Cs : Os = 1,05 : 1.

b) Die Verbindung $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$. Aus 1 g Osmiumtetroxyd und 0,8 g Caesiumhydrat wurden 0,7 g einer Verbindung in Form von orangefarbenen Tafeln oder kurzen Prismen erzielt; die Analyse derselben ergab:

- 0,1080 g Substanz forderten $1,65 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 0,0535 g Substanz forderten $25,5 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

	Ber. für $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$	Gef.
Cs	20,09	19,90
Os	58,01	57,79

Ein anderes Präparat wurde aus einer 8%igen Osmiumtetroxydlösung und kleinen Mengen Caesiumhydrat dargestellt, der entstandene Niederschlag abgenutscht, auf der Tonplatte abgepreßt, über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydrat getrocknet und analysiert.

- 0,0491 g Substanz forderten $23,7 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

	Ber.	Gef.
Os	58,01	58,52

Da diese zweite Verbindung (b) sich von der ersten (a) durch schwere Löslichkeit unterscheidet, so kann dieselbe auch aus mäßig konzentriertem Lösungsgemisch der Komponenten dargestellt werden, wie das aus dem letzten Versuche folgt.²⁾

4. Verbindung des Osmiumtetroxyds mit der komplexen Base $[\text{Rh}4\text{PyCl}_2]\text{OH}$. Gibt man einer alkalischen Osmiumtetroxydlösung eine kalt gesättigte Lösung von $[\text{Rh}4\text{PyCl}_2]\text{Cl}_4$ zu,

¹⁾ Ein anderes Präparat.

²⁾ Das dargestellte Radiumsalz ist nicht analysiert worden.

so scheiden sich gelbe Kristalle eines komplexen Osmiumtetroxydsalzes aus, die fast geruchlos sind:

Die Analyse dieser Kristalle ergab:

0,0875 g Substanz gaben 0,0088 g Rh (reduz. mit Hydrazin und Alkali).
0,2523 g Substanz gaben 0,0549 g Os (gewogen).

Ber. für $2\text{OsO}_4 \cdot [\text{Rh} 4 \text{PyCl}_2]\text{OH}$		Gef.
Rh	10,13	10,06
Os	37,73	37,61

Folglich hat sich hier die Verbindung $2\text{OsO}_4 \cdot [\text{Rh} 4 \text{PyCl}_2]\text{OH}$ als ein Analogon der Verbindung $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ gebildet.

Fassen wir nun die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen¹⁾:

a) „In analytisch reinem Zustande sind folgende Osmiumtetroxydsalze dargestellt worden, von der Bruttoformel: $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{KOH}$, $\text{OsO}_4 \cdot \text{RbOH}$, $\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ und $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$. Diese Salze unterscheiden sich voneinander durch etliche physikalische Eigenschaften: durch Kristallform, Kristallfarbe und teilweise durch Löslichkeit in Wasser.“

b) „In wäßriger Lösung sind alle diese Salze gelblich braun gefärbt und anscheinlich stark (aber nicht vollständig) hydrolysiert, wie dieses von solchen, einem Anhydrid mit sehr schwach ausgeprägten Säureeigenschaften entsprechenden Salzen zu erwarten ist. Säuren entfärben diese Lösungen, und ist die Konzentration nicht sehr gering, so ist es vollständig möglich, sämtliches Alkali zu titrieren, indem man die gelbbraune Färbung als Indicator benutzt.

c) Nach dem Grade der Säureeigenschaften sind die Osmiumtetroxydhydrate mit der Kohlensäure vergleichbar, aber schwächer als die letztere. Dieses folgt schon aus dem Umstande, daß das Osmiumtetroxyd mit einer Natriumcarbonatlösung eine deutlich gelbe Färbung aufweist, die aber beim Durchleiten von Kohlendioxyd verschwindet. Mit Natriumbicarbonat ergibt das Osmiumtetroxyd schon keine, mit Na_2HPO_4 aber eine sehr blasse gelbe Färbung. Das Auftreten einer Färbung weist ebenso auf die Bildung salzartiger Verbindungen des Osmiumtetroxyds.

d) Die Existenz der Salze von der Zusammensetzung $2\text{OsO}_4 \cdot \text{MeOH}$ ist deutlich festgestellt worden: außer $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ sind verhältnis-

¹⁾ Die Folgerungen sind durch kunstfertige Zusammenstellung von Originalsätzen L. Tschugajeff's aus den drei oben (l. c.) erwähnten kurzen Notizen (zwei russische, eine französische) von mir aufgestellt worden und daher durch Anführungszeichen vermerkt.

mäßig stabile, gut individualisierte komplexe Salze des Osmiumtetroxyds mit der Rhodiumtetrapyridindichlorbase (von JÖRGENSON längst beschrieben) und mit Urotropin dargestellt worden; deren Bruttoformeln $2\text{OsO}_4 \cdot [\text{Rh}4\text{PyCl}_2]\text{OH}$ und $2\text{OsO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

e) Die Existenz der Salze $2\text{OsO}_4 \cdot \text{MeOH}$ weist deutlich auf die Bildung und Existenz von Polysäuren hin, welche im Molekül mehrere Atome Osmium enthalten (z. B. $2\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Dieser Umstand ist ebenso charakteristisch für schwache Säureanhydride, welche ähnlich wie B_2O_3 , WO_3 u. dgl. eine deutliche Tendenz zur Bildung von Polysäuren aufweisen.“

f) Endlich folgen die Säureeigenschaften des Osmiumtetroxyds auch aus dem Umstande, daß die Dampftension dieser Verbindung durch Zugabe von Alkalien oder Basen stark vermindert wird (starke Verminderung oder fast völliges Verschwinden des Osmiumtetroxydgeruches).“

g) „Zuletzt¹⁾ weist noch auf die Säurefunktion des Osmiumtetroxyds der Umstand, daß der Teilungskoeffizient des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid und Wasser durch Zugabe von Alkalien zu letzteren sich sehr bedeutend verändert. Die in dieser Richtung nach meinem Vorschlage von A. J. LUKASCHUK unternommenen Versuche haben schon ganz bestimmte Resultate geliefert“ (vgl. die folgende Arbeit).

3. Über die Verteilung des Osmiumtetroxyds zwischen Kohlenstofftetrachlorid, Wasser und Alkali.

Von L. TSCHUGAJEFF und A. J. LUKASCHUK.²⁾

Diese Untersuchung ist mit der vorhergehenden eng verbunden, wie chronologisch so auch durch das Thema, welches sich bei der Untersuchung der vom Osmiumtetroxyd gebildeten Verbindungen unwillkürlich aufdrängen mußte. Die Ausführung der weiter beschriebenen Versuche bezieht sich auf das Jahr 1918; die Resultate derselben sind von L. TSCHUGAJEFF 1920 in einer kurzen Notiz¹⁾ vermerkt worden. Vier Jahre später erwähnt G. WARTENBERG³⁾ von derselben Verschiebung des Teilungskoeffizienten in demselben System nach der Alkaliseite (qualitativ) und von einer möglichen Existenz des Ions HOsO_5 . Endlich erscheint 1928 die Abhandlung von

¹⁾ Aus der Notiz von 1920 in Mitteil. der Republ. II 1950, S. 124.

²⁾ Die Systematisierung des Materials und die Berechnungen sind von A. J. LUKASCHUK ausgeführt.

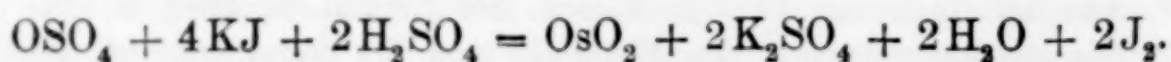
³⁾ Lieb. Ann. 440 (1924), 99.

D. M. JOST und R. J. WHITE¹⁾, die dieselbe Methodik angewandt und zu denselben Resultaten wie L. TSCHUGAJEFF gekommen sind. Der Grund eines solchen Parallelismus liegt in einer verhängnisvollen Reihe von Umständen, wie die damaligen Schwierigkeiten des Druckes und des Verkehrs mit dem Auslande, so auch die darauf folgenden Ereignisse in unserem Laboratorium. Wie aus den Schlüssen der vorigen Arbeit zu ersehen ist, hatte L. TSCHUGAJEFF schon 1919 ein völlig klares Bild über den Säurecharakter des Osmiumtetroxyds, das auf gediegenes experimentelles Material gegründet war. Aber völlig unabhängig, und von dieser (3) Untersuchung keine Kenntnis besitzend, haben die amerikanischen Chemiker denselben letzten TSCHUGAJEFF'schen Beweis erzielt.

Wie erwähnt, hatte L. TSCHUGAJEFF zusammen mit A. J. LUKASCHUK zur beweiskräftigeren Bestätigung der Säurefunktion des Osmiumtetroxyds eine Untersuchung der Verteilung des Osmiumtetroxyds zwischen etlichen Lösungsmitteln und Alkalilösungen unternommen. Falls das Osmiumoxyd eine indifferente Substanz darstellt, so müßte der Teilungskoeffizient im gegebenen System bei Zugabe von Alkali sich nicht sehr ändern; falls es aber Säureeigenschaften besitzt, muß der Koeffizient und das Verteilungsgleichgewicht völlig auf die Alkaliseite übergehen. Der Versuch hat letzteres vollständig bestätigt, was auch gänzlich im Einklange mit den vorigen Daten steht.

Alle hier beschriebenen Bestimmungen wurden in einem Wasserthermostaten mit OSTWALD'schem Thermoregulator durchgeführt. Zu Temperaturmessungen diente ein BECKMANN'sches Thermometer, das nach einem geeichten BAUDIN'schen Thermometer eingestellt war. Nur die Löslichkeit bei 0° wurde in einem anderen mit Eiswasser gefüllten Thermostaten untersucht.

Zu den Versuchen diente ein SCHERING'sches Präparat. Die Bestimmung des Osmiumtetroxyds wurde durch Titration nach KLOBBIE ausgeführt. Die gewogene Substanzlösung wurde in einen Kolben mit angeschliffenem Rückflußkühler versetzt, genügende Mengen Kaliumjodid und Schwefelsäure hinzugegeben, und etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade bei 55° erhitzt. Hierbei scheidet das Osmiumtetroxyd aus der angesäuerten Kaliumjodidlösung freies Jod aus nach der Gleichung:



¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 81.

Die Flüssigkeit ist nach der Wechselwirkung grün gefärbt. Das frei gewordene Jod wurde mit Hyposulfitlösung titriert. Da aber die dunkelgrüne Färbung der Lösung den Farbumschlag am Ende der Titration sehr erschwerte, wurde dem Gemisch Chloroform hinzugefügt: dieses ermöglichte das Ende der Titration am Verschwinden der violetten Färbung des Chloroforms leicht zu bestimmen. Die Genauigkeit der so modifizierten Methode betrug 0,01%.

1. Die Bestimmung der Löslichkeit des Osmiumtetroxyds in Wasser. In eine Flasche mit geschliffenem Stopfen wurde mittels einer Pipette ein bestimmtes Volum Wasser und ein Überschuß von festem Osmiumtetroxyd gegeben. Die Flasche wurde in den Thermostaten gebracht und unter Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßregeln viele Stunden in demselben gehalten. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde aus der Flasche eine gewisse Menge Lösung entnommen, gewogen und auf Osmiumtetroxydgehalt untersucht; zugleich wurde in einem anderen Anteil das spez. Gew. der gesättigten Lösung bestimmt.

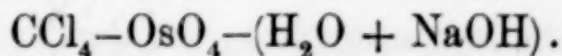
Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen des OsO_4 sind in einer Tabelle (1) zusammengestellt.

Tabelle 1.

Temperatur des Versuchs in Grad	Menge OsO_4 in 100 g einer gesättigten Lösung in g	Spez. Gew. der ge- sättigten Osmium- tetroxydlösung (d_4^t)	Löslichkeit des OsO_4 in 100 g Wasser in g
25	6,23	1,0601	6,60
0	5,07	1,0470	5,30

Die Zahlen der zweiten Spalte stellen das Mittel zweier Bestimmungen dar: 6,24% und 6,22% für 25° und 5,10% und 5,03% für 0°. Aus der Tabelle folgt, daß die Löslichkeit¹⁾ des OsO_4 in Wasser (100 g) bei 25° — 6,60 und bei 0° — 5,30 beträgt.

2. Die Verteilung des Osmiumtetroxyds. Es wurden zwei Reihen paralleler Untersuchungen vorgenommen: eine an dem System $\text{CCl}_4\text{—OsO}_4\text{—H}_2\text{O}$, eine andere an dem System



In ein Gefäß, welches die Lösungsmittel²⁾ einer der beiden Systeme enthielt, wurde eine bestimmte Menge Osmiumtetroxyd

¹⁾ Vgl. WARTENBERG (l. c.) $d_4^{20} = 6,47$.

²⁾ Frisch destilliert (mittlere Fraktion), aber keiner speziellen Reinigung unterworfen.

gegeben und das ganze in den Thermostaten gesetzt, in welchem es bis zum Einstellen des Gleichgewichts mehrere Stunden gehalten wurde. Danach wurde in jeder der entstandenen Lösungen einerseits der Osmiumtetroxydgehalt, andererseits das spez. Gew. bestimmt.

Die für das System $\text{CCl}_4\text{--OsO}_4\text{--H}_2\text{O}$ erzielten Resultate sind in einer Tabelle (2) zusammengestellt.

Tabelle 2.

Gew.-% OsO_4 in H_2O	Gew.-% OsO_4 in CCl_4	W OsO_4 -Ge- halt in 1 L. H_2O in g	C OsO_4 -Ge- halt in 1 L. CCl_4 in g	Spez. Gew. OsO_4 -Lsg. in H_2O	Spez. Gew. OsO_4 -Lsg. in CCl_4	$K = C/W$ Teilungs- koeffizient
0,34	2,79	3,31	46,29	1,0014	1,6096	14,0
0,60	5,61	6,04	92,97	1,0050	1,6530	15,3
1,03	7,97	10,35	134,04	1,0101	1,6816	13,0
2,04	17,30	20,81	312,77	1,0199	1,8045	15,0
4,27	31,08	44,49	634,48	1,0419	2,0400	14,3

Im Mittel beträgt der Koeffizient $K = 14,3$ (const.).

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, bleibt der Teilungskoeffizient des OsO_4 zwischen H_2O und CCl_4 , trotz der weiten Konzentrationsänderungen des Systems bis auf das Zwölffache, stets konstant.

Ein vollständig anderes Bild erhält man, wenn in dem vorigen System das Wasser durch eine $\frac{1}{4}$ n. Natriumhydroxydlösung ersetzt wird.

Die für das System $\text{CCl}_4\text{--OsO}_4\text{--}\frac{1}{4}$ n. NaOH erzielten Resultate sind in einer Tabelle (3) zusammengestellt.

Tabelle 3.

Gew.-% OsO_4 in $\frac{1}{4}$ n. NaOH	Gew.-% OsO_4 in CCl_4	W_1 OsO_4 -Geh. in 1 L. $\frac{1}{4}$ n. NaOH in g	C OsO_4 -Ge- halt in 1 L. CCl_4 in g	Spez. Gew. OsO_4 -Lsg. in $\frac{1}{4}$ n. NaOH	Spez. Gew. OsO_4 -Lsg. in CCl_4	$K = C/W_1$ Teilungs- koeffizient
0,85	0,50	8,660	7,865	1,0070	1,5730	0,90
1,50	1,10	15,216	13,377	1,0144	1,5798	1,14
1,98	1,68	20,406	26,966	1,0306	1,5860	1,32
4,58	11,18	51,286	187,187	1,1197	1,6860	3,65

Wie aus der Tabelle zu ersehen, ist der Teilungskoeffizient für das zweite System bedeutend niedriger, als derjenige für das erste System; außerdem hängt derselbe stark von der Osmiumtetroxydkonzentration ab und ist sehr veränderlich. Dieser Umstand weist ausdrücklich darauf hin, daß das Osmiumtetroxyd keine indifferente Substanz ist und deutliche Säureeigenschaften besitzt.

Was nun die Annahmen von WARTENBERG, JOST und WHITE u. a. Forschern von der Existenz der Verbindung H_2OsO_5 in wäßrigen Lösungen betrifft, so sind dieselben als vollständig hypothetische anzusehen, da hierüber noch gar kein exaktes experimentelles Material vorhanden ist. Es ist eher ratsam in dieser Frage die vorsichtige Stellung beizubehalten, die L. TSCHUGAJEFF seinerzeit eingenommen hat: indem er für die von ihm entdeckten Salze nur Brutto-, aber keine Strukturformeln gibt, läßt er auf Grund seiner experimentellen Daten die Existenz zweier Hydrate zu, denen er auch die Bruttoformeln $\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibt.¹⁾ In Wirklichkeit aber wird wohl die wäßrige Osmiumtetroxydlösung ein komplizierteres Gemisch von Polysäuren komplizierterer Zusammensetzung darstellen. Daher ist es viel zweckmäßiger, für derartige Gebilde vorläufig die Benennung „Osmiumtetroxydhydrate“ beizubehalten, wie ich es in dieser Abhandlung durchgeführt habe, bis weitere Untersuchungen über diese dunkle Frage Aufklärung liefern werden.

Es sei noch bemerkt, daß die Natur und Eigenschaften der Basen bei der Feststellung solcher Hydrate eine große Rolle spielen werden, wie man das aus den wenigen Versuchen TSCHUGAJEFF's folgern kann, denn verschiedene Basen gehen verschiedene Verbindungen mit Osmiumtetroxyd ein.

Außerdem ist noch eine Reihe Molekularbestimmungen auf kryoskopischem Wege vorgenommen worden, aber die erzielten Resultate sind keiner Bearbeitung zugänglich, da die Zahlen zu vereinzelt dastehen.

4. Über die Geschwindigkeit der Destillation des Osmiumtetroxyds aus wäßrigen Lösungen.

Von L. TSCHUGAJEFF†²⁾ und M. BORODULIN.

Diese Untersuchung war Ende 1918 unternommen worden und leider nicht zu Ende geführt, aber aus den spärlichen Versuchen ist doch eine Folgerung zu machen, und darum seien dieselben hier angeführt.

Als Objekt diente die Verbindung K_2OsCl_6 . Eine bestimmte Menge dieser Verbindung wurde in einem bestimmten Volum Wasser gelöst und bestimmte Mengen Säure (rein oder mit Oxydations-

¹⁾ Vielleicht noch ein drittes $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s. $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{KOH}$).

²⁾ L. TSCHUGAJEFF, Vorgetragen in der Sitzung des russ. Platininst. vom 18. III. 1919 (vgl. das Protokoll). Verfaßt auf Grund kleiner Randbemerkungen.

mitteln vermischt) hinzugefügt und einer Destillation unterworfen. Das Destillat wurde in einen Meßzylinder über 20⁰/₀iger Alkalilösung gesammelt. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 1 cm³ pro Minute. Nach je 10 cm³ Destillat wurde mit den folgenden Destillattropfen eine Probe auf Osmiumtetroxyd mittels des TSCHUGAJEFF'schen Reaktivs (Thioharnstoff) angestellt und die Destillation so lange weitergeführt, bis gar keine Anwesenheit von OsO₄ zu konstatieren war. Sobald 30 cm³ Flüssigkeit abdestilliert waren, wurden in den Destillationskolben neue 40 cm³ frischer Säure, rein oder mit Oxydanten vermischt, eingeführt. Diese Bedingungen wurden in allen Versuchen möglichst eingehalten, um vergleichbare Resultate zu erzielen.

Versuch 1. In je 40 cm³ Wasser wurden 0,13 g K₂OsCl₆ gelöst und 80 cm³ Königswasser aus 1 Vol. Salpetersäure 1,4 und 3 Vol. Salzsäure 1,12 hinzugefügt. Die Destillation des Osmiumoxyds war nach Verlauf von 3¹/₂ Stunden beendet, bei 200 cm³ Destillat und nach Zugabe von 240 cm³ Königswasser. Die Siedetemperatur des Destillationsgemisches betrug 106—108°.

Versuch 2. Auf 20 cm³ Wasser — 0,05 g K₂OsCl₆ und 40 cm³ Königswasser (1:3). Die Gasentwicklung ging schwach vonstatten und die Destillation verlief daher langsam: nach 4 Stunden waren 130 cm³ Flüssigkeit abdestilliert, aber anwesendes Osmiumtetroxyd war noch festzustellen und somit die Destillation desselben nicht beendet.

Versuch 3. Auf 40 cm³ Wasser wurden 0,1 g K₂OsCl₆ und 30 cm³ einer 10⁰/₀igen Kaliumhydroxydlösung genommen und in das Gemisch ein Chlorstrom geleitet. Die Destillation war bei 230 cm³ Destillat beendet. Die Siedetemperatur des Destillationsgemisches betrug 98°. Die Geschwindigkeit der Destillation ist von der Geschwindigkeit des Chlorstromes anscheinlich unabhängig.

Versuch 4. Das Gemisch bestand aus 40 cm³ Wasser, 0,1 g K₂OsCl₆ und 40 cm³ Salpetersäure 1,4. Die Destillation war nach 3¹/₄ Stunden bei 190 cm³ Destillat beendet.

Versuch 5. Auf 40 cm³ Wasser 0,1 g K₂OsCl₆ und 30 cm³ einer 3⁰/₀igen Kaliumpermanganatlösung, welche mit Schwefelsäure angesäuert war. Die Resultate waren etwa dieselben, wie im vorigen Versuche.

Hieraus folgt, daß die Destillation des Osmiumtetroxyds aus wäßrigen Hexachlorosmiatlösungen leichter und schneller in Gegen-

wart von Salpetersäure und saurer Kaliumpermanganatlösung, etwas langsamer im Chlorstrome, verläuft.

Im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über Osmium und mit der freundlichen Einwilligung von Herrn M. BORODULIN wird diese Frage von mir weiter untersucht werden.

5. Über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Osmiumtetroxyd in Gegenwart von Alkali.

Von L. TSCHUGAJEFF¹⁾ und J. BIKERMANN.

Die Untersuchung datiert von 1921. Das Original des Manuskripts und des Tagebuchs war nicht ausfindig zu machen. In Anbetracht der dabei erzielten sehr interessanten Resultate bringe ich hier den Inhalt dieser Arbeit auf Grund der kurzen Darstellung derselben durch Herrn J. BIKERMANN.

Nach der von TSCHUGAJEFF gemachten Beobachtung zersetzt das Osmiumtetroxyd alkalische Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, wobei auf einige Augenblicke eine kirschrote Färbung auftritt, deren Grund in der Bildung einer Verbindung zu suchen ist. Im Zusammenhang mit dieser Erscheinung wurde die Untersuchung der Kinetik der erwähnten Wechselwirkung und die Ausscheidung der diese Färbung hervorrufenden Verbindung unternommen. Die zweite Frage blieb ununtersucht.

Das Wasserstoffperoxyd wurde in gewöhnlicher Weise aus Oxylit dargestellt und destilliert; das Osmiumtetroxyd wurde durch doppelte Destillation gereinigt: einmal mit Säure, ein andermal mit Alkali; das Natriumhydroxyd wurde aus metallischem Natrium hergestellt. Das zur Untersuchung verwendete Wasser wurde analog dem Leitfähigkeitswasser durch mehrfache Destillation in Gegenwart von Kaliumpermanganat und Säure und von Bariumhydrat gereinigt und in gut paraffinierten Flaschen aufbewahrt. Alles zur Untersuchung nötige Glasgerät wurde vorher mit wäßrigem Salzsäuredampf und hernach mit Wasserdampf behandelt.

Zur Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds wurde in eine Flasche ein Gemisch von Wasserstoffperoxyd-, Natriumhydroxyd- und Osmiumtetroxydlösungen gegeben, wobei die Konzentration des H_2O_2 im Gemische zwischen 0,1% und 2% schwankte.

¹⁾ L. TSCHUGAJEFF, Vorgetragen in der Sitzung der Russ. Chem. Ges. vom 2. III. 1922. Die kurze Notiz (russ.) ist auf meine Bitte hin von Herrn J. BIKERMANN aus Berlin freundlichst zugesandt worden.

Das Ganze wurde dann in einen Thermostaten gebracht und nach bestimmten Zeiträumen wurden mittels einer Pipette Proben entnommen und mit 0,01 n. Kaliumpermanganatlösung titriert. Solche Versuche sind über 50 angestellt worden.

In Summa dieser Bestimmungen ist gefunden worden, daß die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung bei einem Gehalt von 0,000001 Mol OsO_4 pro Liter und selbst bei noch bedeutenderen Verdünnungen beschleunigt wird. Bei geringen durch solche unbedeutende Osmiumtetroxydmengen hervorgerufenen Geschwindigkeiten war es unmöglich, irgendwelche bestimmte Resultate zu erzielen. Eins aber steht außer Zweifel: das OsO_4 ist eins der aktivsten bisher bekannten anorganischen Katalysatoren.

Beträgt aber der Osmiumtetroxydgehalt des Gemisches mehr als 0,001 Mol pro Liter, so wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds konstant und von der Konzentration des OsO_4 unabhängig.

Um den Einfluß der Reaktionsprodukte zu vermeiden, da dieselben das Bild dieser Erscheinungen verdunkeln könnten, wurden nur die anfänglichen Geschwindigkeiten bei verschiedenen Wasserstoffperoxydkonzentrationen zum Vergleich gewählt. Trotz dieser Maßregel war es nicht gelungen, die Reaktionsordnung hierbei festzustellen: dieselbe nähert sich um so mehr der monomolekularen, je schneller die Zersetzung verläuft, d. h. je höher die Osmiumtetroxydkonzentration und je höher die Temperatur ist.

Am meisten klare Resultate gelang es in betreff des Einflusses von Alkali zu erzielen: im Bereiche der Konzentrationen von Natriumhydroxyd, die dessen Gehalte in 0,005 n. bis 0,01 n. Lösungen entsprechen, befindet sich ein scharf ausgeprägtes Maximum der Geschwindigkeit; bei einem Alkaligehalte von 1 Mol pro Liter verläuft die Reaktion um viele Zehnfache langsamer.¹⁾ Aber die Stellung des Maximums hängt nicht von der Konzentration des H_2O_2 ab.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit für Wasserstoffperoxyd steigt mit der Temperatur im Bereiche von 10—55°. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1,6—1,8 und bleibt in den Grenzen des Versuchsfehlers bei verschiedenen Alkalikonzentrationen konstant.

¹⁾ Diese Erscheinungen kann man von dem Standpunkte einer Wechselwirkung zwischen Osmiumtetroxyd und Natriumhydrat erklären, wie dies in der Einleitung von mir dargestellt ist.

Hiermit endigen sämtliche Untersuchungen L. TSCHUGAJEFF's über die Eigenschaften des Osmiumtetroxyds. Eine zweite Gruppe bilden die beiden nächsten Arbeiten.

II. Komplexe Verbindungen des Osmiums.

Das Osmium ist hinsichtlich seiner Fähigkeit, komplexe Verbindungen zu bilden, noch sehr ungenügend und wenig untersucht worden. Daher sind die beiden folgenden Untersuchungen von großem Interesse.

6. Über eine neue komplexe Base des Osmiums.

Von L. TSCHUGAJEFF†.

Die Arbeit datiert von 1917 und ist von mir 1925 schon veröffentlicht¹⁾ worden.

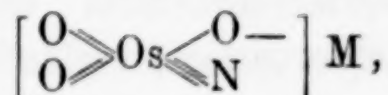
7. Umwandlungen in der Reihe der Osmiamsäurederivate.

Von L. TSCHUGAJEFF†²⁾ und F. BUTKEWITSCH.

Über diese Arbeit existiert eine kleine veröffentlichte Notiz, welche hier mit einigen Ergänzungen wiedergegeben wird.

Die Entdeckung und die erste Untersuchung der Osmiamsäure verdanken wir FRITZSCHE und STRUVE³⁾, welche ausführlich die Eigenschaften und eine Reihe von Salzen der Säure untersucht haben. Weiter folgte die Untersuchung von A. JOLY⁴⁾, der eine vorteilhafte Darstellungsmethode ihrer Salze vorgeschlagen hat, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf OsO₄ in einer Kaliumhydratlösung bei 40°, und diejenigen von GERHARDT⁵⁾ und BRIZARD⁶⁾, welche die Struktur und die Natur dieser Säure festgestellt und eine Reihe neuer Derivate entdeckt haben. Hierauf folgt die Arbeit A. WERNER's.

WERNER⁷⁾ schreibt den Osmiamaten folgende Struktur zu:



¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 65.

²⁾ L. TSCHUGAJEFF, Vorgetragen in der Sitzung der Russ. Chem. Ges. vom 3. Juni 1919. Notiz: Journ. Russ. Chem. Ges. 52 (1920), 424.

³⁾ FRITZSCHE und STRUVE, Bull. Acad. St. Petersburg 6 (1848), 81; Journ. Pharm. Chim. (3. série) 12 (1847), 304.

⁴⁾ A. JOLY, Compt. rend. 112 (1891), 1442.

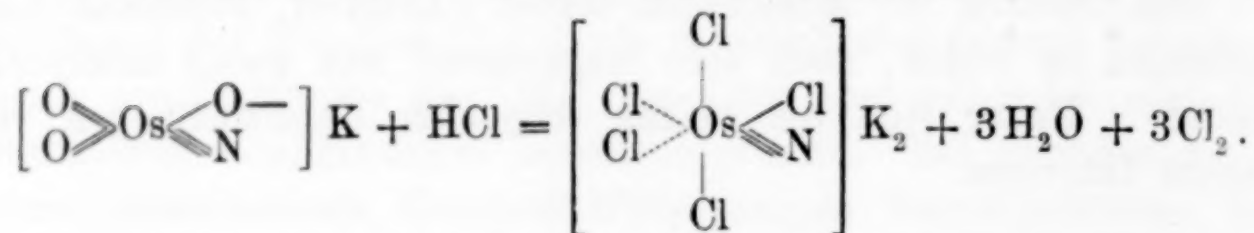
⁵⁾ GERHARDT, Journ. de Pharm. (3. série) 12 (1847), 304.

⁶⁾ BRIZARD, Compt. rend. 123 (1896), 730 und hauptsächlich Bull. Soc. Chim. (3. série) 21 (1899), 170.

⁷⁾ WERNER, Ber. 34 (1901), 2698.

und hält das Osmium für achtwertig daraufhin, daß bei Einwirkung von konzentrierter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in der Kälte auf Osmiamate (z. B. Kalium-) dieselben in die Salze der Nitrilpentachlorosmiumsäure $M_2[OsNCl_5]$ übergehen.

In den letzteren ist das Osmium sechswertig:



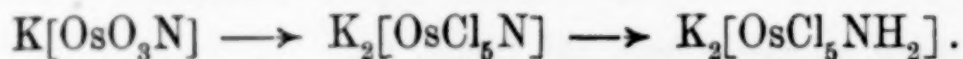
Andererseits hat BRIZARD¹⁾ die Umwandlung des Kaliumosmiamats in Amidopentachlorosmiat $[OsNH_2Cl_5]K_2$, ein einer von ihm entdeckten neuen Reihe und zu den Derivaten des vierwertigen Osmiums gehöriges Salz, beobachtet.

Die Beobachtungen von WERNER und BRIZARD stehen völlig vereinzelt da, obgleich die Verbindungen ihrer Natur nach in einem einfachen genetischen Zusammenhange stehen müßten, da die genannten Chemiker, von dem Kaliumosmiamat ausgehend, die Nitril- und Amidosalze erzielten.

In dieser Untersuchung ist es gelungen, diese Lücke auszufüllen und zu beweisen, daß die Amidopentachlorosmiate durch Reduktion der Nitrilsalze WERNER's unter den von BRIZARD angegebenen Bedingungen (durch $SnCl_2$ und HCl bei 60°) erzielt werden können. Die Analyse des durch Einwirkung von $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung auf K_2OsNCl_5 bei 60° dargestellten Amidosalzes (Ausbeute 0,6 g aus 3 g $OsNCl_5K_2$) ergab folgendes:

	Ber. für $OsNH_2Cl_5K$	Gef.
Os	41,28	40,41
KCl	32,25	32,09

Hieraus folgt, daß höchstwahrscheinlich der Übergang des Osmiamats in Amidopentachlorosmiat durch das intermediäre Stadium, das Nitrilpentachlorosmiat, verläuft:



Ein anderes Resultat dieser Arbeit besteht darin, daß es gelungen ist vom Kaliumnitrilpentachlorosmiat zum Osmiamat zurückzukehren. Diese Reaktion verläuft recht leicht in Gegenwart von überschüssigem Kaliumhydrat durch Oxydation mittels Ozon oder Wasserstoffperoxyd:



¹⁾ Bull. Soc. Chim. (3 série) 31 (1899), 170.

Dazu wurden gewählt 1 Tl. OsNCl_5K_2 , 3 Tle. KOH und 3 Tle. H_2O , auf das Gemisch wurde mit Ozon eingewirkt: für 1,5 g Ausgangssubstanz betrug die Ausbeute 0,55 g OsNO_3K .

Die Analyse des Produkts ergab:

	Ber. für OsNO_3K	Gef.
Os	65,38	65,07
KCl	13,39	13,52

Ein Teil des gebildeten Kaliumosmiamats scheidet sich als Niederschlag aus, der andere Teil bleibt in Lösung und kann daraus in Form des schwer löslichen Cäsiumsalzes $[\text{CsOsNO}_3]$, das von den Autoren zum ersten Mal dargestellt und analysiert worden ist, ausgeschieden werden.

St. Petersburg-Leningrad, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität und Platininstitut der Akademie der Wissenschaften, 29. Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1928.

Die Lösungsgleichgewichte von kristallisiertem Zinkhydroxyd mit Natronlauge.

Von R. FRICKE.

Nach Versuchen von H. HUMME.¹⁾

Durch ERICH MÜLLER wurde zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Löslichkeit vieler amphoterer Hydroxyde in Alkalilauge abhängig ist von der rel. Menge des jeweils für den Löslichkeitsversuch angewandten Bodenkörpers, und zwar derart, daß die Löslichkeit mit der Menge des überschüssigen Bodenkörpers steigt.²⁾

Unter Berücksichtigung der weiteren Erscheinung, daß diese Körper auch bei dauerndem Schütteln auffallend lange Zeit benötigen, um die Lauge zu sättigen, zog ERICH MÜLLER den Schluß, daß die betreffenden Hydroxyde als eine Art Lösung aufzufassen seien.³⁾ Ohne auf das Für und Wider dieser Auffassung einzugehen, sei zunächst nur das hervorgehoben, was aus ERICH MÜLLER's Versuchen ganz sicher hervorzugehen scheint, nämlich, daß die betreffenden Hydroxyde, trotzdem sie z. T. schöne, wohldefinierte Debyogramme mit nicht merklich verbreiterten Linien liefern⁴⁾, verschieden lösliche Anteile enthalten.⁵⁾

Wenn dies richtig war, so ergab sich als unmittelbare Folgerung, daß die erwähnten Erscheinungen wegfallen mußten, wenn man mit genügend groß und gleichmäßig kristallisiertem Material arbeitete, wie wir es von verschiedenen amphoteren Hydroxyden darzustellen gelernt haben.⁶⁾

In der Tat zeigte sich, daß schön kristallisiertes Zinkhydroxyd, welches leicht und schnell zu gewinnen ist, in seiner Löslichkeit nicht von der Menge des überschüssigen Bodenkörpers abhängt. Dies sei illustriert durch Tab. 1, in der Löslichkeitsversuche wieder-

¹⁾ Dissertation HUMME, Münster i. W. 1928, I. Teil.

²⁾ ERICH MÜLLER, *Z. phys. Chem.* **110** (1924), 363.

³⁾ l. c.

⁴⁾ R. FRICKE und F. WEVER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 321; R. FRICKE, C. GOTTFRIED und W. SKALIJS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 244.

⁵⁾ R. FRICKE, *Z. phys. Chem.* **113** (1924), 252.

⁶⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED und W. SKALIJS, l. c. und frühere Arbeiten.

gegeben sind, welche mit schön kristallisiertem rhombischen¹⁾ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bei 30° ausgeführt sind. Die Lösungen wurden in Gefäßen aus Jenaer Glas über Kopf geschüttelt.

Tabelle 1.

Nr.	An- gewandte Laugen- menge cm^3	An- gewandte Menge Hydroxyd g	Konzentration d. NaOH in Gewichtsprozenten		Schüttelzeit	Gehalt der Lösung an ZnO in Gew.-Proz.
			Vor dem Schütteln %	Nach dem Schütteln %		
1	15	3	16,41	14,2	1 Tag	6,92
2	15	9	16,41	13,9	1 „	6,89
3	15	3	16,41	13,7	3 Tage	6,84
4	15	9	16,41	13,5	3 „	6,87
5	15	3	16,41	13,8	15 „	6,82
6	15	9	16,41	13,65	15 „	6,84
7	20	4	14,12	13,4	$5\frac{1}{2}$ Stunden	5,16
8	20	12	14,12	13,35	$5\frac{1}{2}$ „	5,14

Die Bodenkörper besaßen nach Ablauf der Versuche alle noch ihre kristalline Struktur und den richtigen Wassergehalt.

Die zu den sechs ersten Nummern der Tabelle²⁾ angegebenen Alkalikonzentrationen „Nach dem Schütteln“ sind alle etwas über 1% ³⁾ zu klein, da nicht vollkommen austitriert wurde (vgl. unten). Ein Vergleich dieser sechs Nummern untereinander ist aber durchaus möglich, da die betr. Zinkatlösungen alle in gleicher Weise titriert wurden.

Die zu Nr. 7 und 8 angegebenen Alkalikonzentrationen „Nach dem Schütteln“ sind durch vollkommenes Austitrieren erhalten.

Wie man aus der Tabelle erkennt, ist der Gehalt der Lösungen an ZnO unabhängig von der angewandten Bodenkörpermenge. Auch ist das Lösungsgleichgewicht schon nach rel. kurzem Schütteln erreicht, was aber noch schöner aus der unten mitgeteilten Tabelle 4 hervorgehen wird.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen wurde Zn in bekannter Weise als Carbonat gefällt und als ZnO gewogen, nachdem vorher das Alkali durch Titration der stark verdünnten Zinkatlösung in der Hitze mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator bestimmt worden war.

¹⁾ Vgl. R. FRICKE u. TH. ABRNDTS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 349, weiter R. FRICKE, C. GOTTFRIED und W. SKALIJS, l. c., sowie C. GOTTFRIED und H. MARK, *Z. Kristallographie* **65** (1927), 416.

²⁾ Die ersten sechs Nummern der Tabelle sind der Dissertation von MÜNCHMEYER, Münster i. W. 1926, entnommen.

³⁾ Soll heißen: Um etwas mehr als eine Einheit der angegebenen Zahlen.

Die alkalimetrische Bestimmung des Na in Natriumzinkatlösungen

Diese Alkalibestimmungsmethode, welche wir zuerst bei Aluminatlösungen (hier nur teilweise¹⁾, später auch bei Chromit-²⁾ und Zinkatlösungen³⁾ verwandt haben, wurde neuerdings auch von ERICH MÜLLER bei Zinkatlösungen angewendet.⁴⁾ Sie erfordert speziell bei Zinkatlösungen ein sehr geduldiges Arbeiten, da nach der ersten Entfärbung der Lösung durch die Säure die Rotfärbung lange Zeit hindurch wiederkehrt, und zwar zum Schlusse sehr langsam (erst in $\frac{1}{2}$ Stunde und mehr). Es ist jedoch erforderlich, daß ganz austitriert wird, da man sonst beträchtlich zu kleine Werte erhält. Bei vollkommenem Austitrieren erhält man auch für Zinkatlösungen einigermaßen befriedigende Resultate, wie durch Tabelle 2 illustriert sei.

Hier sind Analysenresultate an zwei Zinkatlösungen wiedergegeben, deren Alkaligehalt sowohl gewichtsanalytisch (als Sulfat nach Ausfällen des Zn als ZnS), als auch durch Titration ermittelt wurde.

Tabelle 2.

Nr. der Lösung	NaOH-Gehalt in Gewichtsprozenten, erhalten durch:		
	1. Bestimmung als Sulfat. %	2. Titration:	
		Letzter Umschlag. %	Erster Umschlag. %
1	4,42	4,29	4,09
1	4,38	4,28	4,12
2	29,7	29,35	28,5
2	29,7	29,4	28,6

Zinkatlösung 2 war durch Sättigen einer etwa 30%igen Natronlauge mit ZnO bei 60° und Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur, Lösung 1 durch Verdünnen aus Lösung 2 hergestellt.

Wie man aus der Tabelle ersieht, stimmen die nach gründlichem Austitrieren erhaltenen Werte (unter „Letzter Umschlag“) mit den gewichtsanalytisch ermittelten auf rund 1, bzw. 2,5% der vorhandenen Alkalimenge genau überein, und zwar sind die durch Titration erhaltenen Werte um diese Prozentzahlen zu klein. Um ein ungefähres Bild davon zu geben, wie stark sich die Fehler bei

¹⁾ R. FRICKE, *Z. Elektrochem.* **26** (1920), 141.

²⁾ R. FRICKE und O. WINDHAUSEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **132** (1923), 279.

³⁾ R. FRICKE und TH. AHRNDTS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 351.

⁴⁾ ERICH MÜLLER, *Z. Elektrochem.* **33** (1927), 135.

nicht vollkommenem Austitrieren vergrößern können, ist der Tabelle die Rubrik „Erster Umschlag“ beigegeben. Man sieht, daß der Fehler bei Unterbrechung der Titration in diesem Stadium im einen Falle etwa 7,5, im anderen rund 3,5 % betragen würde.

Es erwies sich bei der Titration der Zinkatlösungen als zweckmäßig, nicht sogleich in der Hitze zu beginnen, sondern zu der auf das etwa 100—150 fache Volum verdünnten Lösung zunächst in der Kälte unter lebhaftem Umschütteln so viel Säure zulaufen zu lassen, daß die Lösung gerade entfärbt war, und dann erst auf freier Flamme vorsichtig zu erhitzen. Das Erhitzen hatte schnelle Rückkehr der Rotfärbung zur Folge. Dann wurde wieder bis zur Entfärbung titriert, weiter erhitzt usw. Eine sorgfältige Titration dauerte so durchschnittlich 8 bis 12 Stunden. Diese Zeit ist zwar sehr lang, doch können mit Leichtigkeit andere Arbeiten nebenher verrichtet, bzw. eine größere Zahl von Titrationsen nebeneinander ausgeführt werden.

Erhitzt man die stark verdünnte Lösung schon vor dem Zugeben der ersten Säuremenge, so fällt hierbei das Zinkhydroxyd in Form eines äußerst feinteiligen, sehr viel Alkali einschließenden und sich teilweise an der Glaswand festsetzenden Niederschlages aus. Infolgedessen tritt dann der erste Umschlag noch wesentlich früher ein als in den Fällen der Tabelle 2, und die Titration dauert entsprechend noch länger.

Als Beleg dafür, daß die Verhältnisse bei der Alkalititration der alkalischen Lösungen weniger stark basischer Hydroxyde günstiger liegen, sei Tabelle 3 mitgeteilt, welche die Ergebnisse entsprechender Alkalibestimmungen in zwei Natriumberyllatlösungen enthält.

Tabelle 3.

Nr. der Lösung	NaOH-Gehalt in Gewichtsprozenten, erhalten durch:		
	1. Bestimmung als Sulfat. %	2. Titration:	
		Letzter Umschlag. %	Erster Umschlag. %
1	14,12	14,14	13,93
2	29,3	29,3	28,9

Die analysierten Lösungen waren durch Schütteln von Natronlauge mit in Doppelpyramiden kristallisiertem $\text{Be}(\text{OH})_2$ ¹⁾ bei 30° hergestellt.

¹⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED und W. SKALIJS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 166 (1927), 246.

Man sieht, daß die Endwerte der Titration hier mit den gewichtsanalytisch ermittelten Zahlen schön übereinstimmen. Die Fehler, welche man hier bei Einsetzen des ersten Umschlages machen würde, erreichen im ungünstigeren der beiden Fälle noch nicht 2% der vorhandenen Alkalimenge.

Dementsprechend sind auch die Alkalititrationen in Beryllatlösungen schneller durchzuführen als in Zinkatlösungen. Eine Titration dauert hier im Durchschnitt etwa 4 Stunden. Auch hier wurden die zu titrierenden Lösungen vorher auf das 100—150fache Volum verdünnt und die Zugabe der Säure bis zum ersten Umschlag noch in der Kälte vorgenommen.

Die Löslichkeit von rhombisch kristallisiertem $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in Natronlauge.

In der früher beschriebenen Weise¹⁾ wurde schön kristallisiertes rhombisches Zinkhydroxyd hergestellt, kalt ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Dieses rel. großkristallinische Material nimmt, wie verschiedentlich nachgeprüft wurde, CO_2 aus der Luft praktisch nicht auf, im Gegensatz zu feinpulvrigen, vor allem aber gallertigen Präparaten, bei deren Verarbeitung CO_2 möglichst ferngehalten werden muß.

Ein 12—24 stündiges Trocknen über Trockenmitteln wie CaCl_2 und H_2SO_4 im Vakuum bei Zimmertemperatur vertragen diese grobkristallinen Präparate ebenfalls, ohne unter den für $\text{Zn}(\text{OH})_2$ berechneten Wassergehalt von 18,13% herunterzugehen. Dies liegt aber, wie wir durch Dampfdruckversuche, von denen später die Rede sein soll, feststellen konnten, offenbar nur an einer sehr großen Trägheit der Wasserabgabe. Eine Reihe von Umständen deutet darauf hin, daß auch das rhombisch kristallisierte $\text{Zn}(\text{OH})_2$, welches als ältestes und damit stabilstes Zinkhydroxyd aufgefaßt werden muß, gegenüber diesen Trockenmitteln instabil ist, ja sogar gegenüber $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ bei 30° (vgl. hierzu weiter unten).

Frisch mit Lauge aus Zinksalzlösung in der Kälte ausgefälltes Zinkhydroxyd dagegen verträgt, wie u. a. Versuche von ERICH MÜLLER zeigen²⁾, das Trocknen über Schwefelsäure nicht: Der Wassergehalt ging hierbei bis auf 0,575 Mole pro 1 Mol ZnO herunter.

Trocknen bei 100° und höher bewirkt bei allen Zinkhydroxydpräparaten Heruntergehen des Wassergehaltes unter 18% und

¹⁾ R. FRICKE und TH. AHENDTS, l. c. S. 349.

²⁾ ERICH MÜLLER, Z. Elektrochem. 33 (1927), 134.

schließlichen Zerfall bis zum Oxyd. Erhitzen auf 100° unter Wasser hat ebenfalls bei allen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Präparaten baldige Verminderung des Wassergehaltes unter 18% zur Folge.

Weiter stellten wir uns verschieden konzentrierte Natronlaugen her in folgender Weise: In einer großen Flasche aus Jenaer Glas wurde unter möglicher Fernhaltung der Luftkohlensäure und unter anfänglicher Kühlung aus *Natr. hydr. puriss. e Natrio* (MERCK) und frisch ausgekochtem destillierten Wasser eine etwa 17-fach normale Natronlauge bereitet und einige Zeit stehengelassen, so daß in kleinen Mengen vorhandenes Carbonat, welches in der starken Lauge praktisch unlöslich ist, sich absetzen (bzw. nach oben steigen) konnte. Von der überstehenden klaren Lösung wurde nach Bedarf abgehebert und auf die verschiedenen gewünschten Konzentrationen verdünnt.

Mit diesen Natronlaugen wurde nun das rhombisch kristallisierte Zinkhydroxyd in einem Wasserthermostaten bei $30 \pm 0,1^{\circ}$ kontinuierlich geschüttelt, und zwar in Gefäßchen aus Jenaer Glas, die mit guten Stopfen aus rotem Gummi verschlossen waren.

Die Untersuchungsproben wurden nach Absitzenlassen der Lösungen im Thermostaten bei 30° mit einer Pipette entnommen.

Die Bodenkörper wurden nach Beendigung der Versuchsreihe abfiltriert, gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft auf ihren Glühverlust untersucht. Außerdem wurden verschiedene Löslichkeitsansätze nach Beendigung der Untersuchungsreihe auf SiO_2 geprüft, und zwar sowohl die Lösungen, als auch die Bodenkörper. Die Prüfung geschah in üblicher Weise durch mehrfaches Abrauchen mit Salzsäure und Extraktion des zuletzt gebliebenen Rückstandes mit Wasser. In keinem Falle fanden sich merkliche Mengen von SiO_2 .¹⁾

Die Resultate der Untersuchungsreihe sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Wie man aus der Tabelle erkennt, sind die Lösungsgleichgewichte dort, wo der Bodenkörper sich noch nicht in Oxyd umwandelt, schon nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln erreicht (vgl. unter Nr. 3 und 4.)

¹⁾ Vgl. hierzu die von J. K. GJALDBAEK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 144 (1925), 158, bezüglich des Verhaltens von gew. Glas gegenüber unter schwach alkalischen Lösungen liegenden $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlägen mitgeteilten Erfahrungen.

Tabelle 4.

Nr. der Lösung	Angew. Menge Hydroxyd g	Angewandte Menge Lauge cm ³	Schüttel- dauer	NaOH-Konz. in Gew.-Proz.		ZnO-Gehalt der Lösung %	H ₂ O-Gehalt des Bodenkörpers nach d. Schütteln %	Aussehen des Bodenkörpers nach dem Schütteln
				Vor dem Schüt- teln %	Nach dem Schüt- teln %			
1	2	20	2 1/2 Std.	7,29	—	—	—	Kristalle
	2	20	23 „	7,29	7,20	1,44	—	„
	2	20	8 Tage	7,29	7,02	1,415	—	„
2	4	20	2 1/2 Std.	14,1	—	—	—	„
	4	20	23 „	14,1	13,4	5,16	—	„
	4	20	8 Tage	14,1	13,2	5,15	—	„
3	5	20	2 1/2 Std.	20,0	17,65	9,77	—	„
	5	20	23 „	20,0	17,85	9,63	—	„
	5	20	8 Tage	20,0	17,75	9,85	18,22	„
4	6	15	2 1/2 Std.	25,3	20,85	14,82	—	„
	6	15	23 „	25,3	21,0	14,77	—	„
	6	15	8 Tage	25,3	22,05	8,66	1,1	amorph
5	7	15	2 1/2 Std.	29,75	22,95	19,42	—	Kristalle
	7	15	23 „	29,75	23,0	18,82	—	teilweise amorph
	7	15	8 Tage	29,75	24,65	12,81	1,0	amorph
6	8	15	2 1/2 Std.	34,8	24,55	24,87	—	Kristalle
	8	15	23 „	34,8	25,75	21,86	—	amorph
	8	15	8 Tage	34,8	28,25	13,77	1,4	„
7	9	15	2 1/2 Std.	42,8	30,2	24,68	—	„
	9	15	23 „	42,8	30,95	23,17	—	„
	9	15	8 Tage	42,8	31,75	21,59	2,15	„

Unter den konzentrierteren Laugen geht $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in Oxyd über, eine Erscheinung, die wir schon früher beobachtet haben.¹⁾ Gegenüber diesen Laugen ist also $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bei 30° nicht stabil.

Die Untersuchungen von ERICH MÜLLER haben aber gezeigt, daß Zinkhydroxyd auch noch unter wesentlich verdünnteren Laugen bei 30° nicht stabil ist.²⁾ MÜLLER verwandte ein Präparat mit 0,575 Molen Wasser pro 1 Mol ZnO , und dieses ging auch noch unter 2-normalen Laugen bei genügend langem Schütteln auf einen Wassergehalt herunter, der weniger als $\frac{1}{10}$ des anfänglichen war. Daß der Wassergehalt bei MÜLLER (und auch oben) nicht gleich 0 gefunden wurde, lag vielleicht nur daran, daß sich beim Auswaschen des Bodenkörpers aus der anhaftenden Zinkatlösung ein wenig Zinkhydroxyd hydrolytisch abscheiden muß.³⁾

¹⁾ R. FRICKE und TH. AHRNDTS, l. c. S. 348.

²⁾ ERICH MÜLLER, l. c.

³⁾ Die letzten Wasserreste haften aber auch so ziemlich fest an der in Frage kommenden Verteilungsform des ZnO . Auf CO_2 ist hier natürlich auch zu prüfen.

Ein Zinkhydroxyd, welches einen Teil seines Konstitutionswassers bereits verloren hat, zerfällt demnach mit größerer Leichtigkeit weiter, als ein vollkommen intaktes sich zu zersetzen beginnt. Dies erscheint durchaus verständlich, da mit dem ZnO der Bodenkörper vorhanden ist, gegenüber welchem die Lösung übersättigt bleibt, solange noch etwas Zinkhydroxyd vorliegt.

Eine geringe Extrapolation aus den Versuchen ERICH MÜLLER's würde ergeben, daß Zn(OH)_2 auch gegenüber $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ bei 30° nicht beständig ist.¹⁾

Die in Tabelle 4 mitgeteilten Löslichkeiten sind kleiner als die unter Nr. 1—6 von Tabelle 1 angegebenen, da zu den unter letzteren Nummern mitgeteilten Alkalikonzentrationen nicht so gut austitriert wurde (vgl. oben.)

Die in Tabelle 4 mitgeteilten Löslichkeiten sind auch etwas kleiner als die von GOUDRIAAN für krist. Zn(OH)_2 angegebenen.²⁾ Dies könnte daran liegen, daß GOUDRIAAN seine Versuche mit einer leichter löslichen Modifikation des kristallisierten Zn(OH)_2 ³⁾ angestellt hat. Diese wandelt sich zwar nach unseren Erfahrungen beim Schütteln mit Lauge schnell in die rhombische Modifikation um. Doch vermögen wir aus GOUDRIAAN's Publikation nicht zu ersehen, ob er dauernd geschüttelt hat. Auch gibt er seine Analysenmethoden nicht an, so daß diese Diskrepanz ungeklärt bleiben muß.

Früher von FRICKE und AHRNDT's angegebene Werte kommen für einen Vergleich nicht in Frage, da sie, worauf damals gleich aufmerksam gemacht wurde⁴⁾, nicht als Gleichgewichtswerte bei 30° zu betrachten sind.⁵⁾

¹⁾ Zufügung bei der Korrektur: Ein entsprechendes Resultat ergibt sich aus der gerade von W. A. ROTH und P. CHALL [*Z. Elektrochem.* **34** (1928), 193] bestimmten Bildungswärme des rhombisch kristallisierten Zn(OH)_2 aus $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ von rund 2,4 kcal bei 50°C . Berechnet man aus diesem Wert den Zersetzungsdruck dieses Zinkhydroxydes bei 50°C an Hand der NERNST'schen Näherungsgleichung, so findet man $2,3 \cdot 10^6 \text{ Atm.}$ Vgl. hierzu weiter R. FRICKE, C. GOTTFRIED und W. SKALIJS, l. c. S. 551.

²⁾ F. GOUDRIAAN, *Recueil d. Trav. Chim. d. Pays-Bas* **39** (1920), 513.

³⁾ R. FRICKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 48, sowie R. FRICKE, C. GOTTFRIED und W. SKALIJS, l. c.

⁴⁾ l. c. S. 354.

⁵⁾ Vgl. hierzu ERICH MÜLLER, *Z. Elektrochem.* **33** (1927), 137 und 309. Ein direkter Vergleich mit den Werten MÜLLER's war hier außerdem deshalb nicht angängig, weil unser damaliger Konzentrationsausdruck für das Alkali einen anderen Sinn besaß als der MÜLLER's.

Zur Frage der Alkalizinkate.

FÖRSTER und GÜNTHER erhielten Mononatriumzinkat in Kristallen beim anodischen Lösen von Zink in Natronlauge.¹⁾ ERICH MÜLLER fand unter seinen Gleichgewichtslösungen ebenfalls kristallisiertes Mononatriumzinkat.²⁾ Dasselbe gewannen wir in folgender Weise.³⁾

Eine etwa 44%ige Natronlauge wurde in der Hitze mit ZnO gesättigt, unter CO₂-Ausschluß vom Ungelösten abfiltriert und in geschlossenem Gefäß bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 2 Tagen begannen Büschel von langen Kristallnadeln am Gefäßboden zu wachsen. Durch schwaches Schütteln der Lösung vermehrte sich die Abscheidung so stark, daß ein dicker Kristallbrei entstand. Die Kristalle wurden unter Fernhaltung der Luftkohlen- säure und unter dem Wasserdampfdruck der Mutterlauge sorgfältig abgesaugt, aber wegen der Gefahr der Zersetzung nicht gewaschen. Die Analyse ergab:

ZnO: 41,45%; NaOH: 25,3%.

Für die Zusammensetzung NaHZnO₂ · 4 H₂O berechnet sich:

ZnO: 42,06%; NaOH: 20,68%.

Der bei der Analyse gefundene Überschuß von NaOH war zu erwarten, da nicht ausgewaschen werden konnte.

Im Gegensatz zu all diesen Befunden findet GOUDRIAAN unter seinen Lösungen nach der Restmethode nur Dinatriumzinkat.⁴⁾ Es scheinen danach beide Zinkate faßbar zu sein. Dann ist aber die Frage ihrer gegenseitigen Stabilität trotz der eingehenden Untersuchungen von GOUDRIAAN und ERICH MÜLLER noch nicht geklärt.

¹⁾ F. FÖRSTER und O. GÜNTHER, *Z. Elektrochem.* 6 (1899), 301.

²⁾ ERICH MÜLLER, l. c. S. 139.

³⁾ Aus der Dissertation von A. MÜNCHMEYER, Münster i. W. 1926.

⁴⁾ F. GOUDRIAAN, l. c. S. 507 ff.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, 10. März 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1928.

Über die Viscositätsisothermen binärer Mischungen.

Von G. TAMMANN und M. ELIZABETH PILLSBURY.

Mit 2 Figuren im Text.

Schon POISEUILLE¹⁾ fand, daß die Viscositätsisotherme von Wasser-Alkoholgemischen ein Maximum bei 45,9% Alkohol zeigt, diese Angabe bezieht sich wahrscheinlich auf 20°. Seit dieser Zeit ist das Erfahrungsmaterial über die Abhängigkeit der Viscosität binärer Mischungen von der Konzentration sehr gewachsen, so daß zurzeit für etwa 200 binäre Mischungen diese Abhängigkeit bekannt ist.

Mit den Zustandsdiagrammen ist die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration verglichen worden von BECK²⁾, TSAKATALOS³⁾, BAKER⁴⁾, THOLE, MUSSELL und DUNSTAN⁵⁾, KURNAKOW⁶⁾ und KREMANN⁷⁾, welche ihre eigenen Viscositätsmessungen mit den von ihnen oder von anderen bestimmten Zustandsdiagrammen verglichen haben. Ein solcher Vergleich für das ganze vorliegende Material ist bisher aber nicht vorhanden. Diese Lücke wird in der vorliegenden Arbeit ausgefüllt werden. Zurzeit sind Viscositätsisotherme und Zustandsdiagramme für 56 binäre Mischungen bekannt. Vergleicht man dieselben miteinander, so findet man, daß diese sich in vier Hauptgruppen teilen lassen.

1. Auf der Isotherme der Viscosität und auf der Schmelzkurve tritt ein Maximum auf. Die Zusammensetzung, bei der das Maximum auf der Viscositätskurve liegt, und die Zusammensetzung, bei der es auf der Schmelzkurve liegt, fallen entweder a) zusammen, oder b) das erste Maximum ist gegen das zweite verschoben.

2. Auf der Viscositätskurve findet sich kein Maximum, und aus dem Zustandsdiagramm folgt, daß aus den binären flüssigen Mischungen keine Verbindungen kristallisieren.

3. Aus den binären Mischungen kristallisiert eine Verbindung, aber auf der Viscositätskurve findet sich kein Maximum. Die Abstände der Viscositätsisotherme von den Geraden, welche die Viscositätswerte beider Komponenten verbindet, haben mindestens bei

tieferen Temperaturen ein Maximum, doch stimmt die Zusammensetzung, bei der das Maximum liegt, mit der der Verbindung nicht überein. Das Maximum ist fast immer nach der Seite der Komponente mit größerer Viscosität verschoben.

4. Auf der Viscositätskurve findet sich ein ausgesprochenes Maximum, aber aus dem Zustandsdiagramm folgt, daß eine Verbindung zur Kristallisation nicht gelangt.

Die beiden ersten Fälle legen die Vermutung nahe, daß die Gegenwart von Molekülen von Verbindungen in binären Mischungen durch ein Maximum auf der Viscositätskurve angezeigt wird, während die Fälle 3 und 4 gegen diese Vermutung sprechen. Das Auftreten eines Maximums auf der Viscositätsisotherme könnte man darauf zurückführen, daß durch die Größe der Moleküle der Verbindung im Vergleich zu der der Moleküle beider Komponenten die Viscosität erhöht wird. Dadurch müßte bei der Zusammensetzung der Verbindung in binären Mischungen ein Maximum der Viscosität auftreten. Bildet sich keine Verbindung, so fehlt auch das Maximum, da es dann bei keiner Zusammensetzung eine Anhäufung von größeren Verbindungsmolekülen gibt. Nicht nur die Größe der Moleküle wird von Einfluß auf die Viscosität sein, sondern auch der innere Druck, der durch die Anziehung der Moleküle bedingt wird. Wenn dieser mit der Größe der Moleküle zunimmt, so würde sein Anwachsen und das Wachsen der Anzahl größerer Moleküle die Viscosität in derselben Richtung beeinflussen.

Der Ausnahmefall 3, in dem aus den Schmelzen wohl eine Verbindung kristallisiert, nicht aber ein Maximum auf der Viscositätskurve auftritt, könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Gestalt der gebildeten Verbindungsmoleküle so beschaffen ist, daß durch sie die Viscosität nicht wesentlich erhöht wird, oder daß eine Abnahme des inneren Druckes mit wachsender Anzahl der Verbindungsmoleküle stattfindet, welche die Zunahme der Viscosität durch sie kompensiert.

Der Ausnahmefall 4, in dem wohl auf der Viscositätskurve ein Maximum auftritt, aber keine Verbindung kristallisiert, könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Verbindungsmoleküle wohl in der Flüssigkeit vorhanden sind, daß sie sich aber nicht kristallbildend betätigen können.

Von diesen Gesichtspunkten aus soll das vorhandene Erfahrungsmaterial in folgendem besprochen werden.

1a. Als Typus des ersten Falles sind in Fig. 1 wiedergegeben das Schmelzdiagramm und mehrere Viscositätskurven für die binäre Mischung von Acetophenon und Antimontribromid.⁶⁾ Charakteristisch für diesen Fall ist, daß die Viscositäten beider Komponenten ungefähr von derselben Größe bei derselben Temperatur sind. Die Viscositätsisotherme der tiefsten Temperatur zeigt am ausgesprochensten das Maximum, welches bei der Zusammensetzung der Verbindung

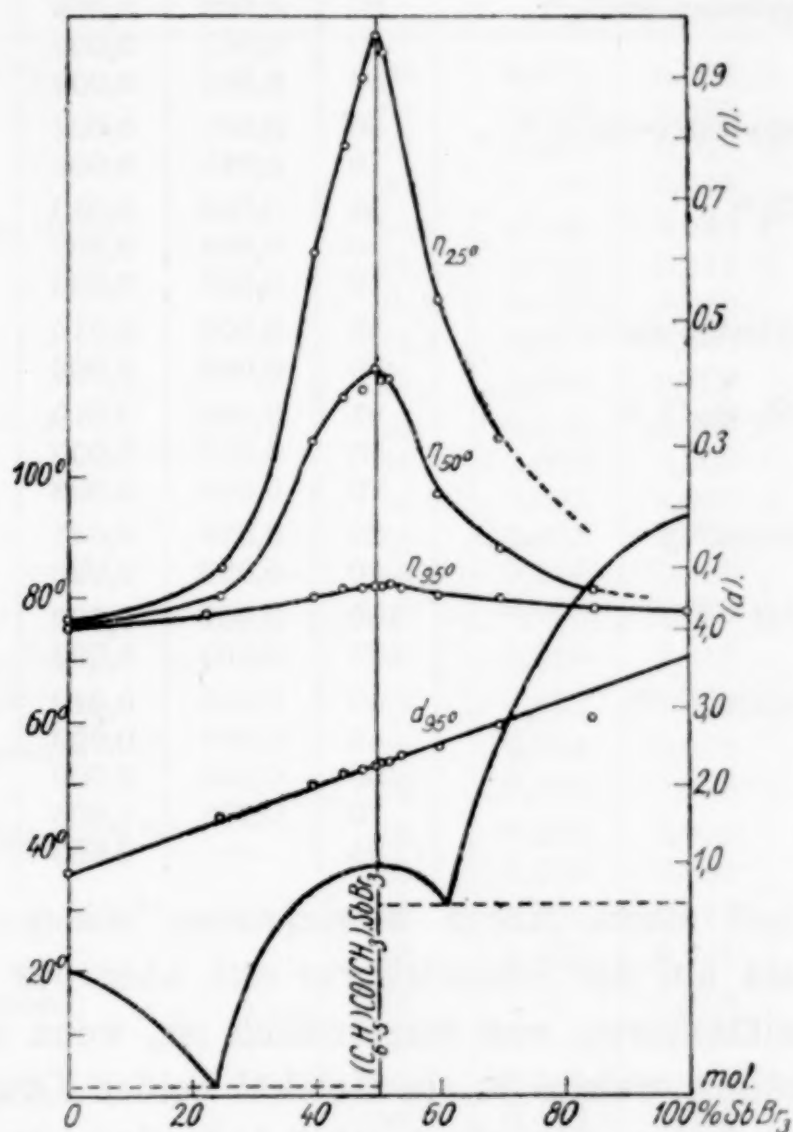


Fig. 1.

entsprechend dem Maximum der Schmelzkurve liegt. Mit wachsender Temperatur wird das Maximum auf der Viscositätskurve flacher und über 100° wird es wohl verschwinden. Diese Änderung der Höhe des Maximums kann man auf eine Dissoziation der Verbindung zurückführen. Diese Abnahme der Höhe des Maximums findet auch in folgenden Fällen statt. x_1 ist der Molenbruch der ersten Komponente, bei welchem das Maximum auf der Viscositätsisotherme liegt.

Tabelle 1.

	<i>t</i>	η_1	η_2	Maximum	
				x_1	η
Acetophenon-SbBr ₃ ⁶⁾	25	0,03	—	0,50	0,96
	50	0,03	—	0,50	0,38
	95	0,02	0,04	0,99	0,06
† Anilin-SbCl ₃ ⁶⁾	95	0,015	0,015	0,50	0,380
	125	0,005	0,005	0,50	0,040
Ameisensäureäthylester-SnCl ₄ ⁶⁾ . .	30	0,003	0,009	0,67	0,575
	40	0,003	0,009	0,67	0,275
	50	0,003	0,009	0,67	0,143
Ameisensäurepropylester-SnCl ₄ ⁶⁾ .	50	0,001	0,007	0,67	0,165
	70	0,001	0,006	0,67	0,036
Äthylacetat-SnCl ₄ ⁶⁾	25	0,005	0,010	0,67	0,505
	50	0,004	0,009	0,67	0,119
	70	0,003	0,006	0,67	0,045
Propionsäureäthylester-SnCl ₄ ⁶⁾ . .	25	0,003	0,010	0,67	0,212
	70	0,002	0,006	0,67	0,021
† Benzoeäthylester-SnCl ₄ ⁶⁾	25	0,020	0,010	0,61	0,122
	50	0,016	0,009	0,58	0,035
	70	0,008	0,006	0,57	0,020
Anilin-o-Chlorphenol ^{5, 8)}	25	0,036	0,041	0,53	0,096
	50	0,020	0,020	0,52	0,034
Anilin-Allylsenföhl ^{9, 10)}	100	0,007	0,003	0,50	0,091
	125	0,005	0,003	0,50	0,037
Äthylalkohol-Chloral ^{11, 12)}	40	0,008	0,010	0,52	0,048
	45	0,007	0,009	0,53	0,038
	50	0,006	0,009	0,53	0,032
	70	0,005	0,006	0,53	0,018
	85	—	0,005	0,53	0,011

In den mit einem Kreuz bezeichneten beiden Fällen treten mehrere Maxima auf der Schmelzkurve auf, aber nur ein Maximum auf der Viscositätskurve, was verständlich ist, wenn man annimmt, daß die Molekülart, welche je ein Molekül beider Komponenten enthält, am schwächsten dissoziiert ist. Außerdem ändern sich die Molenbrüche der verschiedenen Verbindungen in der Schmelze kontinuierlich. Daher fließen zwei oder mehr Maxima auf der Viscositätskurve zu einem abgeflachten Maximum zusammen.

1 b. Es sind auch Fälle bekannt, bei denen nach dem Zustandsdiagramm eine Verbindung aus der Schmelze kristallisiert, aber das Maximum der Viscosität nicht bei der Zusammensetzung der Verbindung liegt, sondern nach höheren Gehalten derjenigen Komponente verschoben ist, welche die höhere Viscosität hat. Wenn die Verbindung in der Schmelze stark dissoziiert ist, so ist diese Verschiebung zu erwarten, und in der Tat tritt diese Verschiebung besonders dann ein, wenn die eine Komponente einen sehr schwach

sauren, die andere einen basischen Charakter hat, oder wenn die Base eine sehr schwache ist, wie bei den Mischungen von Phenol und Aminen, während bei den Mischungen von Säure mit Formamid das Maximum auf der Viscositätsisotherme bei der Zusammensetzung der Verbindung liegt.

Tabelle 2.

	<i>t</i>	η_1	η_2	Maximum	
				x_1	η
Phenol-Anilin ^{14, 15)}	30	0,071	0,031	0,62	0,092
	40	0,049	0,025	0,62	0,058
	60	0,025	0,016	0,61	0,030
	80	0,016	0,011	0,60	0,018
Phenol-p-Toluidin ^{14, 16)}	39,9	0,048	0,021	0,65	0,064
	59,9	0,025	0,013	0,63	0,031
	79,8	0,016	0,010	0,62	0,019
	99,9	0,011	0,008	0,61	0,013
	125	0,008	0,007	0,60	0,009
Phenol-Pyridin ^{14, 8)}	20	0,110	0,009	—	—
	30	0,070	0,008	0,98	0,071
	40	0,047	0,007	0,97	0,048
	60	0,025	0,005	0,93	0,026
	80	0,016	0,005	0,92	0,017
	110	0,009	0,003	0,91	0,010
Phenol- α -Naphthylamin ^{5, 17)}	50	0,030	0,116	0,95	0,119
m-Kresol-Anilin ^{3, 18)}	25	0,127	0,035	0,83	0,135
Formamid-Essigsäure ^{19, 20)}	25	0,033	0,013	0,63	0,044
	40	0,020	0,010	0,70	0,029
Formamid-Propionsäure ^{19, 20)}	25	0,033	0,010	0,68	0,072
	40	0,020	0,008	0,70	0,047
Formamid-n-Buttersäure ^{19, 20)}	25	0,033	0,017	0,62	0,095
	40	0,020	0,011	0,65	0,060
SbBr ₃ -Benzophenon ⁶⁾	25	—	0,013	0,60	5,70
	95	—	0,001	0,67	0,007
SbCl ₃ -Naphthalin ⁶⁾	80	0,021	0,009	0,78	0,025
	90	0,018	0,008	0,80	0,020
	150	0,005	0,002	0,90	0,005
SbCl ₃ -Diphenylmethan ⁶⁾	100	0,015	0,008	0,83	0,020

2. Es gibt 17 Fälle, für welche nach dem Schmelzdiagramm keine Verbindung aus den Schmelzen kristallisiert, und bei denen die Viscositätskurve mit einer mehr oder weniger starken Krümmung konvex zur Konzentrationsachse verläuft. Zu diesen Fällen gehören erstens die isomorphen Stoffe, welche eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden: p-Dibrombenzol-p-Dichlorbenzol, p-Dibrombenzol-p-Chlorbrombenzol und p-Dichlorbenzol-p-Chlorbrombenzol, und zweitens Stoffe, die ein Eutektikum bilden. Diese Fälle sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

	<i>t</i>	η_1	η_2
p-C ₆ H ₄ Br ₂ -p-C ₆ H ₄ Cl ₂ ²¹⁾ (rel. η) . . .	90	1,16	0,615
p-C ₆ H ₄ BrCl-p-C ₆ H ₄ Cl ₂ ²¹⁾ (rel. η) . . .	65,5	0,78	1,00
p-C ₆ H ₄ BrCl-p-C ₆ H ₄ Br ₂ ²¹⁾ (rel. η) . . .	90	0,80	1,16
Benzol-Propylalkohol ^{22, 23)}	25	0,020	0,006
Wasser-Acetamid ^{24, 25)}	25	0,009	—
Wasser-Ameisensäure ^{26, 27)}	20	0,010	0,020
Benzol-Phenol ^{14, 28)}	20	0,006	0,102
Benzol-Nitrobenzol ^{46, 28)}	25	0,006	0,018
Benzol-Pyridin ^{29, 23)}	25	0,0060	0,0088
Benzol-Äthylalkohol ^{30, 23)}	25	0,0059	0,0108
Benzol-Essigsäure ^{22, 28)}	25	0,0060	0,0119
Nitrobenzol-Naphthalin ⁶⁾	80	0,0079	0,0089
Nitrobenzol-Phenol ^{14, 28)}	20	0,019	0,101
Phenol-Diphenylamin ^{14, 17)}	50	0,032	—
o-Nitrophenol-p-Toluidin ^{5, 17)}	50	0,0269	0,0180
Essigsäure-Essigsäureanhydrid ^{31, 23)} . .	15	0,0132	0,0098
	76,5	0,0056	0,0046
Azoxyanisol-Azoxyphenetol ^{32, 33)} (rel. η)	136	132	90

3. Es sind 6 Fälle bekannt, bei denen die Viscositätsisothermen oberhalb der Verbindungslinie der Viscositäten beider Komponenten verlaufen, und bei denen je eine Verbindung aus der Schmelze kristallisiert. In der Tabelle 4 sind diese Stoffe aufgeführt, und die Molenbrüche K_M , bei denen das Maximum der Abstände der Viscositätskurve von der Verbindungsgeraden liegt, zusammen mit dem Molenbruch K_V der Verbindung angegeben. Außerdem gibt es noch 3 Fälle, bei denen die Viscositätsisothermen unterhalb der Verbindungsgeraden liegen, sie also konvex zur Konzentrationsachse verlaufen. Diese Fälle sind ebenfalls am Schluß der Tabelle angegeben.

Tabelle 4.

	<i>t</i>	η_1	η_2	K_M	K_V
Benzol-SbCl ₅ ⁶⁾	75	0,003	0,023	0,21	0,33
Phenol-Dimethylanilin ^{14, 16)} . . .	10	0,201	0,017	0,90	0,67
	20	0,110	0,015	0,87	
	126	0,008	0,006	0,78	
	177	0,005	0,003	0,76	
α -Naphthol-p-Toluidin ^{21, 17)} (rel. η)	95	3,40	0,92	0,34	0,50
m-Dinitrobenzol-Naphthalin ⁶⁾ . .	52	—	—	—	0,50
	90	0,025	0,007	konv.	
p-Kresol-Anilin ^{5, 17)}	25	—	0,037	—	0,50
	50	0,045	0,020	0,71	
Ameisensäure-Formamid ^{19, 20)} . .	25	0,016	—	—	0,50
	40	0,012	—	—	
Phenol-Aceton ^{14, 34)}	—	—	—	konv.	0,67
Trinitrobenzol-Naphthalin ⁶⁾ . . .	—	—	—	konv.	0,50
m-Kresol-Dimethylanilin ⁴⁷⁾ . . .	—	—	—	konv.	—

4. Schließlich gibt es 7 Fälle, in denen auf den Schmelzkurven nur ein Eutektikum auftritt, während auf den Viscositätsisothermen deutliche Maxima vorhanden sind.

Tabelle 5.

	t	η_1	η_2	Maximum		Eutektikum	
				x_1	η	x_1	t
SbBr ₃ -Triphenylmethan ⁶⁾ . . .	75	—	—	0,67	0,093	0,58	48
	95	0,033	0,035	0,67	0,047		
	100	0,031	0,031	0,67	0,044		
Wasser-Methylalkohol ^{23, 35)} . .	0	0,018	0,008	0,74	0,037	0,35	— 139
	10	0,013	0,007	0,74	0,025		
	20	0,010	0,006	0,74	0,018		
	30	0,008	0,005	0,74	0,014		
Wasser-Äthylalkohol ^{36, 23)} . .	0	0,018	0,018	0,81	0,073	0,15	— 118
	5	0,015	0,016	0,80	0,056		
	10	0,013	0,015	0,78	0,044		
	15	0,012	0,013	0,78	0,036		
	20	0,010	0,012	0,78	0,029		
	25	0,010	0,011	0,77	0,024		
	30	0,008	0,010	0,75	0,021		
Wasser-Essigsäure ^{3, 37)}	20	0,010	0,011	0,49	0,027	0,31	— 26
Wasser-Propionsäure ^{3, 27)} . . .	20	0,010	0,012	0,51	0,030	0,68	— 29
Wasser-n-Buttersäure ^{3, 27)} . . .	20	0,010	0,015	0,68	0,036	0,59	— 14
Äthylalkohol-Essigsäure ^{38, 33)} .	25	0,011	0,012	0,26	0,013	—	—
	35	0,009	0,010	0,27	0,012		
	45	0,008	0,009	0,28	0,009		
	55	0,006	0,008	0,29	0,008		

Das Maximum der Viscosität bei Mischungen von Methylalkohol mit Wasser.

Es liegen Messungen über die Viscositätsisotherme der Mischungen von Methylalkohol und Wasser von vier Beobachtern vor, und TH. GRAHAM gab an³⁹⁾, daß bei 20° das Maximum auf der Viscositätsisotherme bei einer Zusammensetzung liegt, welche der Formel $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Messungen von GETMAN⁴⁰⁾ zeigen ein Maximum bei etwa 48% Methylalkohol, während die Formel $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 47,1% verlangt. Die andern Beobachter haben das Maximum bei 37% Methylalkohol gefunden, während die Formel $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 37,2% verlangt. Aus den Beobachtungen von PAGLIANI und BATTELLI⁴¹⁾ ist mit Sicherheit die Lage des Maximums nicht festzustellen. Daher wurden neue Bestimmungen ausgeführt. Der zur Herstellung der Mischungen benutzte Methylalkohol war eine Fraktion, die zwischen 65,0 und 65,3° bei 747 mm übergang. Die Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°, betrug 0,7966, was einem Wassergehalt von 1,6% entspricht. Die Ausflußzeiten wurden

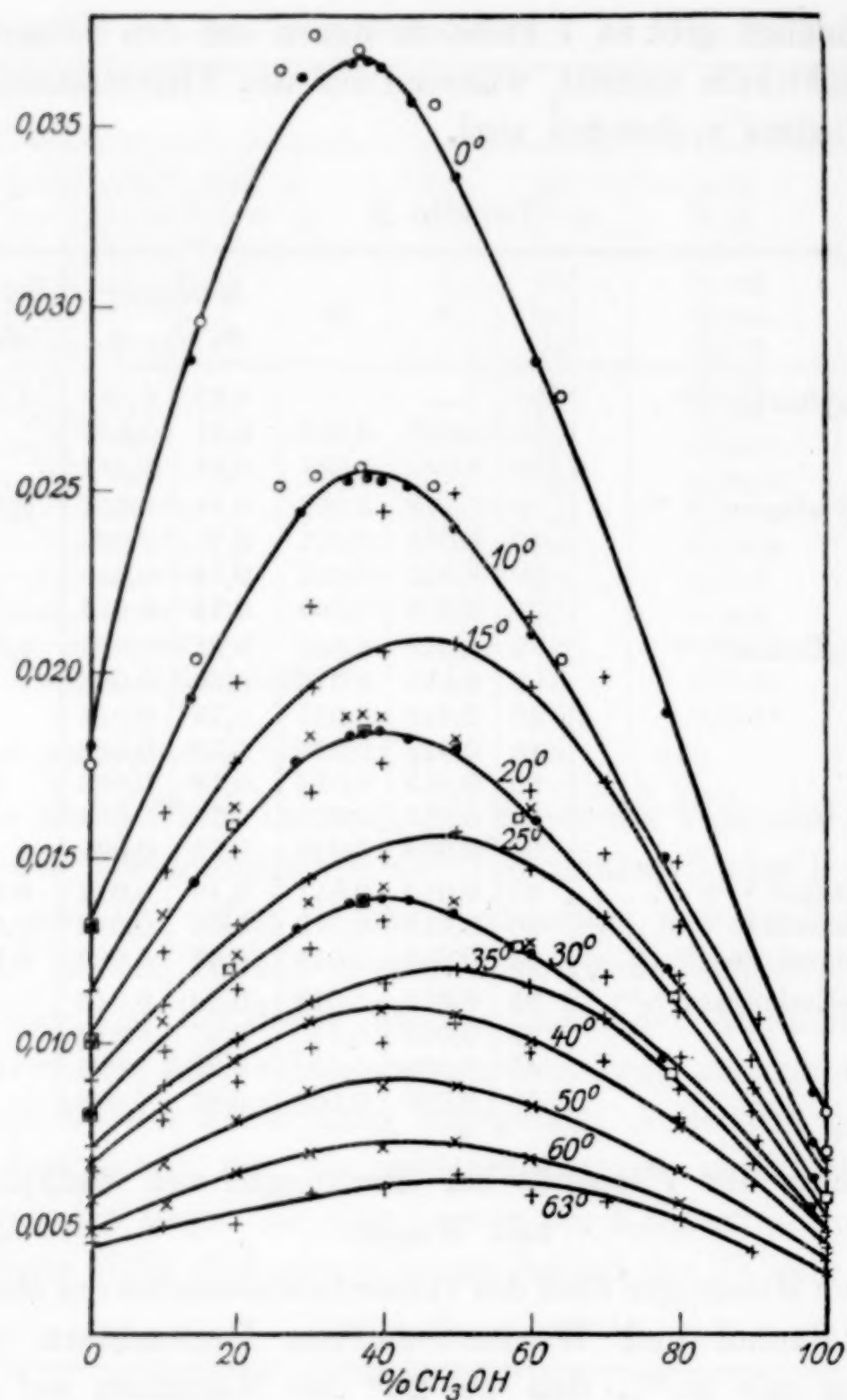


Fig. 2.

Tabelle 6.

Gewichtsprozent CH ₃ OH	Viscosität · 10 ³			
	30,0°	20,0°	10,0°	0,0°
0,0	8,0	10,1	13,1	18,0
13,9	—	14,3	19,4	28,5
28,4	13,1	17,6	24,4	36,3
35,9	13,67	18,3	25,4	36,7
37,9	13,69	18,4	25,3	36,8
39,8	13,74	18,4	25,3	36,6
43,7	13,66	18,2	25,1	35,6
49,8	13,4	17,9	23,9	33,6
60,3	12,3	15,9	21,0	28,5
78,2	9,5	11,9	14,9	18,8
98,4	5,4	6,2	7,2	8,6

in dem gewöhnlichen Viscosimeter bestimmt, und betrugen 90 bis 510 Sekunden. Die größte Abweichung vom Mittel betrug 0,42%. Die Dichten für die Temperaturen 0, 10 und 20° wurden den Bestimmungen von DITMER und FAWSITT⁴⁴⁾ entnommen, und für 30° denen von DUNSTAN und THOLE.⁴³⁾ In der Tabelle 6 sind die so bestimmten Viscositäten angegeben, und in Fig. 2 mit Punkten bezeichnet. Die Bestimmungen von PAGLIANI und BATTELLI⁴¹⁾ sind mit Kreisen, die von TRAUBE⁴²⁾ mit liegenden Kreuzen, die von GETMAN⁴⁰⁾ mit Kreuzen und die von DUNSTAN und THOLE⁴³⁾ mit Quadraten kenntlich gemacht.

Man ersieht, daß die Beobachtungen aller, mit Ausnahme der von GETMAN, auf ein Maximum, welches bei tieferen Temperaturen bei 37% Methylalkohol liegt, hinweisen. Mit steigender Temperatur scheint sich dieses Maximum zu höherem Gehalt an Alkohol zu verschieben.

Die spontane Kristallisation in den Mischungen mit dem Maximum der Viscosität.

Es ist möglich, daß in diesen Fällen die betreffende Verbindung nicht zur Kristallisation gelangt, weil die Zahl ihrer Kristallisationszentren in der Schmelze zu gering ist. Es ist aber auch möglich, daß die Bildung von Kristallisationszentren aus der Mischung doch stattfindet, aber die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit der Verbindung sehr gering ist, während die der einen Komponente groß ist, und die Kristallisationszentren dieser Komponente sich auch in den flüssigen Mischungen bilden, in denen sie nicht absolut stabil sind. In solchen Fällen könnte von früheren Beobachtern, welche die Kurve des Beginns der Kristallisation verfolgten, die Bildung der Verbindung übersehen sein.

Um hierüber zu entscheiden, wurden die betreffenden Mischungen in dünnwandigen Glascapillaren (Durchmesser 1,5 mm) eingeschmolzen und in einem Kohlensäure-Alkoholbade abgekühlt, bis Kristallisationskerne in Form von Sphärolithen erschienen. Erwärmte man darauf die Röhrchen langsam, so konnte festgestellt werden, bei welcher Temperatur die gebildeten Sphärolithe schmolzen. Wenn diese Temperaturen auf die von anderen Beobachtern bestimmte Kurve des Beginns der Kristallisation fielen, so war damit gezeigt, daß die betreffenden Sphärolithe aus der reinen Komponente bestanden.

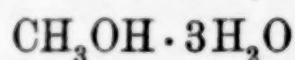
Für die Lösungen von Methylalkohol wurden fünf Konzentrationen, die zwischen 36 und 41% Methylalkohol lagen, untersucht. Bei 37,2% liegt die Zusammensetzung des Hydrates $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

In diesen Lösungen entstanden beim Abkühlen auf -50 bis -60° undurchsichtige Sphärolithe, deren Reste bei den Temperaturen der Kurve des Beginns der Kristallisation des Eises aus methylalkoholischen Lösungen nach PICKERING²³⁾ schmolzen. Diese Sphärolithe bestanden also aus Eis. Auch HARTMANN⁴²⁾ hat die Bildung von solchen Eissphärolithen aus Salzlösungen beobachtet. Die lineare K.G. dieser Sphärolithe wurde bei Temperaturen zwischen -70 und -66° bestimmt.

Tabelle 7.

Prozent CH ₃ OH	Kristallisationsgeschwindigkeit bei t° , mm/Min.						Mittel
36,0	-65,5 3,71	-66 3,73	-66 3,52	-67 ⁰ 3,31			3,57
36,6	-66 3,16	-67 2,94	-67 3,10	-68,5 3,05	-69 3,41	-69 ⁰ 3,31	3,16
37,7	-70 3,03	-69,5 2,89	-68 2,81	-67 ⁰ 2,87			2,90
38,7	-69 2,44	-68,5 2,06	-67 2,25	-65,5 2,56	-64 ⁰ 2,28		2,32
41,4	-68 1,67	-66 1,67	-65 ⁰ 1,67				1,67

Die Mittelwerte der K.G. nehmen linear mit wachsendem Methylalkoholgehalt ab. Würden diese Sphärolithe aus dem Hydrat



bestehen, und würden sie kongruent schmelzen, so wäre bei 37,2% Methylalkohol ein ausgesprochenes Maximum der K.G. zu erwarten. Wenn diese Sphärolithe dagegen inkongruent schmelzen würden, so hätte man in allen Mischungen bei ein und derselben Temperatur eine starke Abnahme ihrer Masse unter Hinterbleiben einer geringen Eismenge beobachten müssen. Da aber das nicht der Fall war, sondern die Sphärolithe ganz allmählich durchsichtiger wurden, und ihre Reste auf der Kurve des Beginns der Kristallisation des Eises schmolzen, so bestehen sie nicht aus dem Hydrat, sondern nur aus Eis.

Für Essigsäure-Wassermischungen, bei denen das Maximum der Viscositätsisotherme bei 76% liegt, wurden ebenfalls fünf Mischungen zwischen 68 und 80% Essigsäure untersucht. Bei der Unterkühlung auf -50 bis -65° bildeten sich undurchsichtige Sphärolithe, deren Reste beim Erwärmen bei den Temperaturen der Kurve des Beginns der Kristallisation der Essigsäure schmolzen.

Für die Mischungen von Propionsäure mit Wasser wurden vier Mischungen, deren Zusammensetzungen zwischen 70 und 85 % Propionsäure lagen, abgekühlt. Bei -40 bis -54° bildeten sich ebenfalls undurchsichtige Sphärolithe, deren Reste beim Erwärmen bei den Temperaturen der Kurve des Beginns der Kristallisation des Eises verschwanden.

In den Mischungen von Äthylalkohol und Wasser wurde die spontane Bildung einer sehr durchsichtigen Kristallart beobachtet, welche die Zusammensetzung des Hydrates $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ haben kann.

Fünf Mischungen mit einem Alkoholgehalt von 34 bis 53 % wurden untersucht. Bei ihrer Abkühlung auf -60 bis -70° erschienen fast immer zugleich zwei Arten von Kernen, undurchsichtige Sphärolithe und sehr durchsichtige Gebilde, bestehend aus radial oder parallel geordneten Kristallnadeln. Beim Erwärmen schmolzen die durchsichtigen Gebilde bei Temperaturen zwischen -55 und -63° , indem an ihrer Stelle zahlreiche, sehr kleine, unregelmäßig verteilte Sphärolithe erschienen. In folgender Tabelle sind zusammengestellt unter t° PICKERING die Temperaturen der Schmelzkurve des Eises, unter t Gefunden die Temperaturen, bei denen die Reste der undurchsichtigen Sphärolithe verschwanden, und unter t durchsichtig die Temperaturen, bei denen die durchsichtigen Kerne verschwanden.

Tabelle 8.

Prozent C_2H_5OH	t PICKERING	t Gef.	t durchsichtig						Mittel
34,5	-25	-24	-61,8	-63,0	-61,5	-62,2	-63,0	-57,0	-61,4
39,7	-30	-29	-61,7	-59,9	-60,0	-63,0	-58,0		-60,7
42,9	-32	-31	-61,7	-56,3	-55,0	-59,2	-58,0		-58,0
45,8	-34	-34	undurchsichtige Sphärolithe						—
53,3	-39	-39	" "						—

Die undurchsichtigen Kerne bestehen also aus Eis. Die Temperaturen des Verschwindens der durchsichtigen Kerne schwanken auch für dieselben Lösungen fast ebenso stark wie für die Lösungen, deren Konzentrationen sich bis um 8 % unterscheiden. Diese Schwankungen sind darauf zurückzuführen, daß bei der Kristallisation die Konzentration der Lösung stark geändert wird, was nachher auf die Temperatur des Schmelzens einen erheblichen Einfluß hat.

Das Maximum auf den Viscositätsisothermen der Alkohol-Wassermischungen liegt bei $+50^{\circ}$ bei 50 % Alkohol, und bei 0°

bei 39%, entsprechend der Zusammensetzung des Hydrates
 $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$.

Die durchsichtigen Kerne bildeten sich nur in einem engen Konzentrationsintervall, zwischen 34 und 43% Alkohol, in dem die Zusammensetzung des Viererhydrates liegt. Außerdem liegen die Temperaturen des Verschwindens der durchsichtigen Kerne etwa 30° tiefer als die Schmelzpunkte des Eises in den betreffenden Lösungen. Es scheint sich also hier wirklich um das durch das Viscositätsmaximum angezeigte Viererhydrat zu handeln. Leider konnte die Bestimmung der linearen K.G. nicht ausgeführt werden, weil die Grenze zwischen der durchsichtigen Kernart und der Lösung sehr schwer zu erkennen ist. Wenn die lineare K.G. bei 39% Alkohol ein ausgesprochenes Maximum besäße, so wäre damit auch die Zusammensetzung der durchsichtigen Kerne bestimmt.

Literatur.

- 1) POISEUILLE, *Ann. Chim. Phys.* [3] 7 (1843), 80.
- 2) BECK, *Z. phys. Chem.* 58 (1907), 436.
- 3) TSAKATALOS, *Bull. Soc. Chim.* [4] 3 (1908), 234, 242.
- 4) BAKER, *Journ. Chem. Soc.* 101 (1912), 1409.
- 5) THOLE, MUSSELL UND DUNSTAN, *Journ. Chem. Soc.* 103 (1913), 1108.
- 6) KURNAKOW, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 135 (1923), 81.
- 7) KREMANN, *Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe*. Leipzig 1928. S. 302.
- 8) BRAMLEY, *Journ. Chem. Soc.* 109 (1916), 469.
- 9) KURNAKOW UND KWJAT, *Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 401.
- 10) KURNAKOW UND KWJAT, *Journ. Russ.* 46 (1914), 1372.
- 11) KURNAKOW UND EFRENOW, *Z. anorg. Chem.* 85 (1913), 401.
- 12) LEOPOLD, *Z. phys. Chem.* 66 (1909), 359.
- 13) FAUST, *Z. phys. Chem.* 79 (1912), 97; KURNAKOW, l. c.; KREMANN, l. c., S. 307.
- 14) BRAMLEY, *Journ. Chem. Soc.* 109 (1916), 10.
- 15) SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Chem.* 29 (1899), 581.
- 16) KREMANN, *Monatsh. Chem.* 27 (1906), 91.
- 17) PHILIP, *Journ. Chem. Soc.* 83 (1903), 814, 833.
- 18) KREMANN, *Sitz.-Ber. der Wien. Akad.* 1905. S. 1204.
- 19) MERRY UND TURNER, *Journ. Chem. Soc.* 105 (1914), 748.
- 20) ENGLISH UND TURNER, *Journ. Chem. Soc.* 107 (1915), 774.
- 21) BECK UND EBBINGHAUS, *Z. phys. Chem.* 58 (1907), 436.
- 22) DUNSTAN, *Z. phys. Chem.* 51 (1907), 732.
- 23) PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* 63 (1893), 998.
- 24) DUNSTAN UND MUSSELL, *Journ. Chem. Soc.* 97 (1910), 1935.
- 25) SPEYERS, *Am. Journ. Science* [4] 14 (1902), 294.
- 26) TSAKATALOS, *Compt. rend.* 146 (1908), 1146.
- 27) FAUCON, *Ann. Chim. Phys.* [8] 19 (1910), 70.

- 28) DAHMS, *Wied. Ann.* **54** (1895), 486.
- 29) DUNSTAN, THOLE und HUNT, *Journ. Chem. Soc.* **91** (1907), 1728.
- 30) DUNSTAN, *Journ. Chem. Soc.* **85** (1904), 817.
- 31) DRUCKER und KASSEL, *Z. phys. Chem.* **76** (1911), 367.
- 32) PICK, *Z. phys. Chem.* **77** (1911), 577.
- 33) PRINS, *Z. phys. Chem.* **67** (1909), 689.
- 34) SCHMIDLIN und LANG, *Ber.* **43** (1910), 2812.
- 35) BAUME und BOROWSKI, *Journ. Chim. Phys.* **12** (1914), 276.
- 36) BINGHAM und JACKSON, *Science Pap. Bur. Stand.* (1917), No. 298.
- 37) DAHMS, *Ann. d. Phys.* [4] **60** (1897), 122.
- 38) BINGHAM, WHITE, THOMAS und CALDWELL, *Z. phys. Chem.* **83** (1913), 641.
- 39) GRAHAM, *Phil. Trans.* **151** (1861), 373.
- 40) GETMAN, *Journ. de Chim. Phys.* **4** (1906), 391.
- 41) PAGLIANI und BATTELLI, *Atti Della R. Accademia delle Scienze di Torino* **20** (1885).
- 42) TRAUBE, *Ber.* **19** (1886), 871.
- 43) DUNSTAN und THOLE, *Journ. Chem. Soc.* **95** (1909), 1556 u. **105** (1914), 782.
- 44) DITMER und FAWSITT, *Edinb. Trans.* **33** II (1885—88), 509.
- 45) HARTMANN, *Z. anorg. Chem.* **88** (1914), 128.
- 46) DUNSTAN, *Z. phys. Chem.* **56** (1906), 370.
- 47) KREMANN und SCHNEIDERSCHITSCH, *Monatsh.* **37** (1916).

Göttingen, Chemisch.-physik. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1928.

Zur Konstitution des Silbersubfluorids.

VON CARLOS DEL FRESNO.

In einer gleichnamigen Abhandlung berichteten BRODY und MILLNER¹⁾ über die energetische Möglichkeit der Bildung des Silbersubfluorids, Ag_2F , die neulich von HETTICH²⁾ studiert wurde, und dessen Struktur, von der WÖHLER'schen Auffassung der Subverbindungen ausgehend, von letzterem weiter entwickelt wurde.³⁾

HETTICH nimmt an, daß man diese Verbindung als Einlagerungsverbindung von Silberatomen in ein gedehntes Silberfluoridgitter auffassen kann, da Metallatome imstande sind, sich in analoger Weise zwischen die Kationen und Anionen eines Salzes einzulagern, wie dies etwa die Moleküle des Kristallwassers zu tun vermögen. Die bei Einlagerung von Metallatomen in Salz freiwerdende Energie soll eine relativ sehr hohe sein, da das zur Einlagerung treibende Moment die dielektrische Beeinflussung der Metallatome ist, und die Dielektrizitätskonstante der Metalle als unendlich groß betrachtet wird.

BRODY und MILLNER dagegen nehmen an, daß die von HETTICH beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Ag_2F eher auf eine Konstitution hindeuten, bei welcher das Silbersubfluorid sich durch Einlagerung von negativen Fluorionen in ein gedehntes Silbergitter bilden würde. Nach SOMMERFELD besitzen die Metalle eine solche Struktur, nach welcher die positiv geladenen Metallionen

¹⁾ E. BRODY u. TH. MILLNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1927), 349.

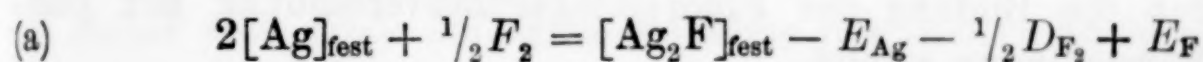
²⁾ A. HETTICH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **167** (1927), 67.

³⁾ Bei Niederschreiben meiner Arbeit ist eine Erwiderung von HETTICH [*Z. anorg. u. allg. Chem.* **170** (1928), 107] auf die Resultate von BRODY und MILLNER erschienen, nach welcher eine thermochemische Unterscheidung zwischen „Fluor- und Silbereinlagerungsverbindung“ nicht möglich sei, da beide — ihrem Inhalt nach — identisch sind. Da aber in der vorliegenden Arbeit versucht wird, die Energiebeträge des Einlagerungsvorganges annähernd zu berechnen, und auch nach meinen Berechnungen die Bildungswärme der „Silbereinlagerungsverbindung“ positiv ist, entgegen den Resultaten von BRODY und MILLNER, glaube ich berechtigt zu sein, meine Arbeit zu publizieren. Übrigens bin ich mit der Erwiderung von HETTICH einverstanden. C. DEL F.

in den Gitterpunkten sitzen und durch eine Art Elektronengas zusammengehalten werden. Wenn ein neutrales Fluoratom in ein solches Gitter hineingebettet wird, soll es vermöge seiner hohen Elektronenaffinität ein Elektron einfangen, um zu einem negativen Fluorion zu werden. In unserem Fall, wo auf je zwei Silberatome ein Fluoratom sich einlagern würde, muß die Hälfte der Metall-elektronen unbeansprucht bleiben, so daß man von dieser Verbindung ein bedeutendes elektrisches Leitvermögen erwarten sollte. Eine solche Verbindung muß auch leicht Fluor abgeben, wie HETTICH wahrscheinlich gemacht hat. Auch das kristallinische und metallglänzende Aussehen der Verbindung Ag_2F macht die Auffassung dieser Struktur sehr wahrscheinlich.

Um die Frage zu entscheiden, welche Struktur möglich ist, untersuchten BRODY und MILLNER die energetischen Verhältnisse bei der Bildung beider Verbindungen auf folgende Weise:

1. Bei der Bildung eines Mols der Fluoreinlagerungsverbindung nach der Gleichung



wird das Silbergitter aufgeweitet, unter Aufwendung der Aufweitungsarbeit E_{Ag} ; dann wird ein halbes Mol Fluorgas in Atome gespalten, wozu die halbe Dissoziationsarbeit des Fluors $\frac{1}{2}D_{\text{F}_2}$ nötig ist, und endlich werden von den Fluoratomen negative Fluorionen gebildet, unter Abgabe der Elektronenaffinität E_{F} des Fluors.

Die Aufweitungsarbeit des Silbergitters berechnen BRODY und MILLNER aus der linearen Aufweitung desselben in folgender Weise: Die Dichte des Silbermetalls ist 10,5; die des Silbersubfluorids 8,57. Man kann annehmen, daß die Form des Gitters während der Aufweitung geometrisch ähnlich bleibt, und so berechnen sie das Verhältnis

$$\frac{\text{Vol. pro Ag-Atom im } \text{Ag}_2\text{F}}{\text{Vol. pro Ag-Atom im Ag}}$$

zu 1,362 und die lineare Aufweitung zu $\sqrt[3]{1,362} = 1,109$. Die Gitterenergie des Ag berechnen sie als Summe der Sublimationsenergie des Silbers $S_{\text{Ag}} = 60$ kcal und der Ionisierungsenergie $I_{\text{Ag}} = 174$ kcal des Silberatoms zu $U_{\text{Ag}} = 60 + 174 = 234$ kcal. Mit Hilfe der Formel

$$(b) \quad E = U_0 \left(1 - \frac{1}{l}\right)$$

(l = lineare Aufweitung),

die aus der Näherungsformel

$$(b') \quad E = U_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt[n]{D} \left(1 - \frac{1}{n} \right)} \right]$$

(E = Aufweitungsarbeit, U_0 = Gitterenergie des ungedehnten Gitters, D = kubische Dehnung, n = Born'scher Abstoßungsexponent)

von BILTZ und GRIMM¹⁾ folgt, wenn man annimmt, daß n sehr groß wird — was plausibel erscheint, da das Silberion 18 Außenelektronen besitzt und deshalb der Abstoßungsexponent größer als 9 (Wert für zwei Ionen mit je zwei Außenelektronen im Steinsalzgitter) sein muß, womit der Fehler dieser Annahme nicht sehr groß sein kann —, berechnen sie die Aufweitungsarbeit des Silbergitters zu $E_{Ag} = 22,9$ kcal. Man hat auch $D_{F_2} = 64$ kcal; $E_F = 82$ kcal. Setzt man diese Werte in (a), so folgt

$$(c) \quad Q_1 = -E_{Ag} - \frac{1}{2}D_{F_2} + E_F = -22,9 - 32 + 82 = +27,1 \text{ kcal,}$$

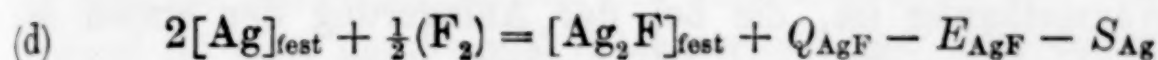
d. h. daß die Bildung der Fluoreinlagerungsverbindung mit positiver Wärmetönung erfolgt.

BRODY und MILLNER haben aber angenommen, daß bei der Anlagerung der Fluoratom an die Elektronen die Elektronenaffinität des Fluors abgegeben wird, was sicher nicht zutrifft, da die Elektronenaffinität eines Halogens bei der Vereinigung eines Halogenatoms mit einem freien Elektron frei wird. Hier ist aber dieses nicht der Fall, da das Elektron an das Silbergitter gehört und nicht frei ist. Es ist wohl etwas aufgelockert, da man die gegen die Gitterenergie geleistete Aufweitungsenergie angewendet hat, aber um es ganz frei zu machen, muß man die ganze Gitterenergie des Silbers aufwenden. Aber dann würden wir Silber- und Fluorionen neben neutralen Silberatomen haben; die Silber- und Fluorionen würden sich zu Fluorsilber umsetzen und die Silberatome sich in das Gitter des AgF anlagern, was eine Silbereinlagerungsverbindung geben würde. Das von BRODY und MILLNER gegebene Schema der Bildung der Fluoreinlagerungsverbindung ist deshalb nicht möglich.

2. Dagegen scheint die Existenz einer Silbereinlagerungsverbindung möglich zu sein, obschon BRODY und MILLNER für eine solche Verbindung eine negative Bildungswärme berechnet haben.

¹⁾ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **145** (1925), 82.

Sie nehmen an, daß bei der Bildung der Silbereinlagerungsverbindung nach dem Schema



erst das normale Silberfluorid gebildet wird, unter Abgabe der Bildungswärme Q_{AgF} ; dann dehnt sich das Silberfluoridgitter unter Aufwendung der Aufweitungsenergie E_{AgF} des Silberfluorids, und endlich wird die einzulagernde Silbermenge in einzelne Silberatome zerlegt, wozu man die Sublimationswärme des Silbers verbrauchen muß. Aber es muß noch die Anlagerung der Silberatome an das gedehnte Silberfluoridgitter stattfinden, wobei die Anlagerungsenergie des Silbers, A_{Ag} , frei wird.

Mit (d) und ohne Berücksichtigung der Anlagerungsenergie des Silbers berechnen BRODY und MILLNER, unter Einsetzung von $E_{\text{AgF}} = 14,6 \text{ kcal}^1$, $Q_{\text{AgF}} = 50,1 \text{ kcal}$ und $S_{\text{Ag}} = 60 \text{ kcal}$

$$Q_2 = -24,5 \text{ kcal},$$

das heißt, eine stark negative Bildungswärme. Man muß aber noch die sicher sehr große Anlagerungsenergie des Silbers addieren, was eine viel größere Bildungswärme geben muß, wie im folgenden dargestellt wird.

Angenäherte Schätzung der Anlagerungsenergie des Silbers. Nach dem allgemeinen Prinzip der Kräftekonkurrenz bei Reaktionen fester Stoffe²⁾ haben BILTZ und GRIMM in ihrer sehr interessanten Abhandlung „Über die Gitterenergien von Ammonikaten“³⁾ die Bildung dieser Komplexverbindungen so geleitet, daß zuerst das Gitter des Salzes gedehnt wird, und zwar so weit, wie es im Ammoniakat erscheint, unter Aufwendung der Aufweitungsarbeit E , und

¹⁾ Bei der Schätzung dieser Aufweitungsarbeit haben BRODY u. MILLNER eine Gitterenergie des im NaCl-Gitter kristallisierenden Silberfluorids [H. OTT, Z. Krystallogr. 63 (1926), 222] von 195 kcal angewandt, die mit der BORN'schen

Formel $U_0 = 545 \sqrt[3]{\frac{q}{\mu_+ + \mu_-}}$ berechnet wurde, was nicht richtig ist, da die

Formel für Steinsalzgitter $U_0 = 613 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sqrt[3]{\frac{q}{\mu_+ + \mu_-}}$ ist, wo n der BORN'sche Abstoßungsexponent ist. Setzt man $n = 9$ in dieser Formel, so erhält man die vorige; aber der Exponent 9 gilt für ein Gitter mit zwei Ionen mit je 8 Außenelektronen, was hier nicht der Fall ist, weil das Ag^+ -Ion 18 Außenelektronen besitzt. Da man den Abstoßungsexponent nicht kennt, so ist die Berechnung mit dieser Formel nicht möglich.

²⁾ W. BILTZ, *Naturwissenschaften* 13 (1925), 500.

³⁾ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 63.

daß dann gasförmige NH_3 -Moleküle unter Freimachung der Anlagerungsarbeit A in das gedehnte Gitter eingelagert werden. Wenn Q_n die Wärmetönung ist, die bei der Anlagerung der ersten bis n -ten Moleküle des gasförmigen NH_3 auftritt, dann ist

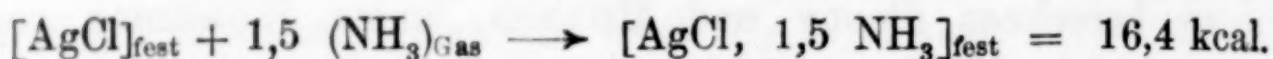
$$Q_n = A - E$$

oder

$$(e) \quad A = E + Q_n.$$

Bei Salzen mit einfach geladenen Kationen mit 8 Außenenelektronen finden BILTZ und GRIMM 14, bei dem kleinen Li^+ -Ion mit 2 A.El. etwa 21 kcal pro Mol als Anlagerungsarbeit des NH_3 . Bei Ag^+ -Salzen läßt sich in ähnlicher Weise die Anlagerungsarbeit pro NH_3 -Mol berechnen.

Nach BILTZ und GRIMM¹⁾ ist die Wärmetönung bei der Reaktion



Aus der Dichte des Silberchlorids $D_{\text{AgCl}} = 5,55$ und dem Molgewicht $P_{\text{AgCl}} = 143,38$ läßt sich das Molekularvolumen V_{AgCl} des Chlorsilbers zu 25,8 berechnen. Das Molekularvolumen des Komplexes $[\text{AgCl}, 1,5 \text{NH}_3]$ ist 58,4²⁾, und die Dehnung bei seiner Bildung $D = 58,4/25,8 = 2,263$, was — unter der Annahme, daß die Form des Gitters während der Aufweitung geometrisch ähnlich bleibt — eine lineare Ausdehnung von $\sqrt[3]{2,263} = 1,313 = l$ gibt.

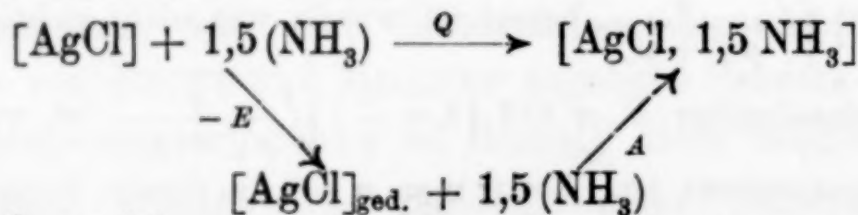
Die Aufweitungsarbeit des AgCl -Gitters berechnen wir, wie BRODY und MILLNER die des Fluorsilbers, mit der Formel

$$E_{\text{AgCl}} = U_0 \left[1 - \frac{1}{l} \right].$$

Wenn $U_0 = 204,3$ ³⁾ ist, so bekommt man

$$E_{\text{AgCl}} = 204,3 \left[1 - \frac{1}{1,313} \right] = 204,3 (1 - 0,7616) = 48,7.$$

Stellen wir uns vor, daß — nach BILTZ und GRIMM — dieses Ammoniakat nach dem Schema



gebildet wird, so ist

$$A = Q + E = 16,4 + 48,7 = 65,1 \text{ kcal}$$

¹⁾ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, l. c., S. 67.

²⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1926), 101.

³⁾ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, l. c., S. 67.

die Anlagerungsarbeit für 1,5 Mol NH_3 , und deshalb 45,4 kcal die von einem Mol gasförmigen NH_3 . Dieser Wert ist sicher zu hoch, da man die Aufweitungsarbeit des Chlorsilbers mit der vereinfachten Formel (b) statt der Formel (b') berechnet hat. Mit dieser letzteren bekommen wir, unter Einsetzung eines Abstoßungsexponenten $n=9$, einen Wert $E = 29,2$, was eine Anlagerungsarbeit $A = 45,6$ kcal für 1,5 Mol NH_3 geben würde, also $A = 30$ kcal für ein Mol NH_3 . Da der Abstoßungsexponent größer als 9 sein soll, muß der Wert für die Anlagerungsarbeit des NH_3 pro Mol im AgCl -Gitter zwischen 30 kcal und 45,4 kcal liegen.

Auf ähnliche Weise kann man die Anlagerungsenergie des Wassers an gedehnte Salzgitter berechnen.

Denken wir uns zunächst das Hydrat $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nach BILTZ und GRIMM (l. c., S. 82—83) ist die Gitterenergie eines im Steinsalzgitter kristallisierenden Salzes durch die Formel

$$U_0 = \frac{511 \cdot 10^{-8}}{r_0} \text{ kcal}$$

gegeben, wo r_0 der Abstand der Ionen in dem ungedehnten Gitter ist. Für das gedehnte Gitter gilt auch

$$U_g = \frac{575 \cdot 10^{-8}}{r} \left[1 - \frac{1}{9} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \right].$$

Die Aufweitungsarbeit E ist gleich der Differenz zwischen den Gitterenergien des ungedehnten und des gedehnten Gitters, also

$$\begin{aligned} E = U_0 - U_g &= \frac{511 \cdot 10^{-8}}{r_0} - \frac{575 \cdot 10^{-8}}{r} \left[1 - \frac{1}{9} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \right] \\ &= \frac{511 \cdot 10^{-8}}{r_0} \left\{ 1 - \frac{575 r_0}{511 r} \left[1 - \frac{1}{9} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \right] \right\} \\ &= U_0 \left\{ 1 - \frac{575}{511} \cdot \frac{1}{l} \left[1 - \frac{1}{9} l^{-8} \right] \right\}, \end{aligned}$$

wenn $l = \frac{r}{r_0}$ die lineare Ausdehnung ist.

Die Dichten des $[\text{NaBr}]$ und des $[\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ sind 3,203 bzw. 2,176.¹⁾ Das Molvolumen von $[\text{NaBr}]$ ist $(23 + 79,92)/3,203 = 38,3$; dasjenige von $[\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ist $(23 + 79,92 + 2 \cdot 18,03)/2,176 = 63,8$.

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, *Phys.-Chem.* Tab. 1, S. 303.

Die Dehnung ist also

$$D = \frac{63,8}{38,3} = 1,665$$

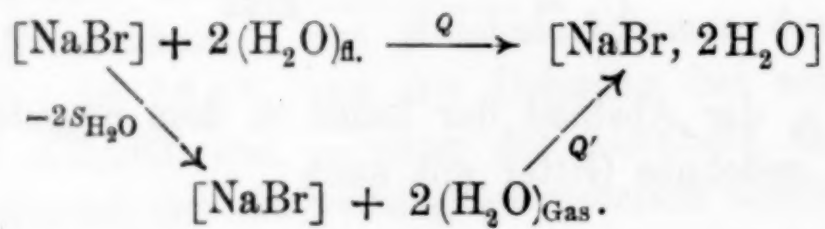
und die lineare Ausdehnung

$$l = \sqrt[3]{D} = 1,105.$$

Die Gitterenergie des NaBr ist $U_0 = 168$.¹⁾ Wir haben also

$$E = U_0 \left[1 - \frac{575}{511} l^{-1} \left(1 - \frac{1}{9} l^{-8} \right) \right] = 168 \left[1 - \frac{575}{511} \cdot \frac{1}{1,105} \cdot \left(1 - \frac{1}{9} \{1,105\}^{-8} \right) \right] = 168 \cdot 0,0779 = 13,08 \text{ kcal.}$$

Die Hydratationswärme des NaBr, auf festes Salz und flüssiges Wasser bezogen, ist 4,52 kcal.²⁾ Um die Wärmetönung zu berechnen, welche eintritt, wenn festes Salz mit gasförmigem Wasser sich zu festem Hydrate verbinden, kann man sich den Prozeß wie folgt darstellen



Q ist die Hydratationswärme und $S_{\text{H}_2\text{O}} = 10,7$ kcal³⁾ die Verdampfungswärme des Wassers; Q' ist die Wärmetönung, die bei der Vereinigung von gasförmigem Wasser mit festem Salz eintritt. Man hat dann

$$Q' = Q + 2S_{\text{H}_2\text{O}} = 4,52 + 2 \cdot 10,7 = 25,92 \text{ kcal.}$$

Die Anlagerungsarbeit des Wassers ist dann endlich

$$A = E + Q' = 13,08 + 25,92 = 39 \text{ kcal}$$

für 2 Mol H_2O , und 19,5 kcal für 1 Mol H_2O .

Bei Silbersalzen, z. B. $[\text{AgF}, 2\text{H}_2\text{O}]$, kann man auch die Anlagerungsenergie des Wassers wie folgt annähernd berechnen.

Aus der Dichte ($= 5,85$) und dem Molgewicht ($= 126,88$) des Fluorsilbers ergibt sich das Molvolumen $V_{\text{AgF}} = 21,7$. Man kann annehmen, daß bei der Hydratation zu dieser Verbindung zu $\text{AgF}, 2\text{H}_2\text{O}$ die von BILTZ erweiterte KOPP'sche Regel, deren Anwendbarkeit auf

¹⁾ BILTZ und GRIMM, l. c., S. 67.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN II, 1570.

³⁾ l. c., 1478.

die Hydrate MOLES¹⁾ demonstriert hat, gültig ist. Als Mittelwert hat sich das Volumen von $1\text{H}_2\text{O} = 14,3$ ergeben (MOLES, l. c.). Wir nehmen rund $1\text{H}_2\text{O} = 15$. Dann ist das Molvolumen der Verbindung $\text{AgF}, 2\text{H}_2\text{O}$ gleich $21,7 + 2 \cdot 15 = 51,7$. Die Dehnung ist also $D = 51,7/21,7 = 2,382$ und die lineare Ausdehnung

$$l = \sqrt[3]{D} = 1,335.$$

Mit Formel (b) und unter Einsetzung von $U_{\text{AgF}} = 210^2)$ berechnet man

$$\begin{aligned} E &= U_0 \left(1 - \frac{1}{l}\right) = 210 \left(1 - \frac{1}{1,335}\right) = 210(1 - 0,7488) \\ &= 210 \cdot 0,2512 = 52,7 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Nun ist die Hydratationswärme des AgF gleich 4,9 kcal, und deshalb

$$Q' = Q + 2S_{\text{H}_2\text{O}} = 4,9 + 2 \cdot 10,7 = 26,3 \text{ kcal}$$

die Wärmetönung bei der Bildung des Hydrats aus festem Salz und gasförmigem Wasser. Die Anlagerungsarbeit für 2 Wassermole ist deshalb

$$A = E + Q' = 52,7 + 26,3 = 79 \text{ kcal}$$

oder 39,5 kcal für 1 Mol H_2O .

Zusammenfassend haben wir:

	Anlagerungsenergie für 1 Mol	
	NH_3	H_2O
In Alkalisalzen (ohne Li)	14 kcal	19,5 kcal
In Silbersalzen	30—45,6 kcal	39,5 kcal

Wie man sieht, ist die Anlagerungsenergie des Wassers größer als die des Ammoniaks, was in Einklang mit der Tatsache steht, daß die vergleichbaren Dipolmomente für Wasser und Ammoniak von rund $2 \cdot 10^{-18}$ und $1 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten³⁾ sind. Der Gang der Dielektrizitätskonstanten ist derselbe: $D_{\text{H}_2\text{O}} = 81$; $D_{\text{NH}_3} = 16,2$. Die Metalle haben eine als unendlich groß zu betrachtende Dielektrizitätskonstante, und deshalb soll das zur Einlagerung treibende Moment in der Reihe Metalle > Wasser > Ammoniak abnehmen. Nun ist die Anlagerungsenergie des Wassers bei Silbersalzen gleich 39,5 kcal, woraus folgt, daß die Anlagerungsenergie

¹⁾ E. MOLES, *An. Soc. Espan. Fis. Quim.* **23** (1925) 557; E. MOLES und M. CRESPI, *Z. phys. Chem.* **130** (COHEN-Festband) (1927), 339.

²⁾ Aus dem Gang der Gitterenergien der Silbersalze (BILTZ und GRIMM, l. c., S. 67) kann man diesen Wert entnehmen.

³⁾ CHARLES P. SMYTH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 2155 u. 2161.

des Silbers wohl als größer betrachtet werden darf. Man kann deshalb $A_{Ag} > 40$ kcal annehmen.

Mit Formel (b) und unter der Annahme, daß die lineare Ausdehnung bei der Bildung des Silbersubfluorids 1,081¹⁾ und $U_{AgF} = 210$ sind, erhalten wir für die Aufweitungsarbeit des Silberfluoridgitters bei der Bildung des Subfluorids

$$E = 210 \left(1 - \frac{1}{1,081} \right) = 15,7 \text{ kcal.}$$

Unter Einsetzung dieses Wertes sowie von $A_{Ag} = 40$ kcal, und dem schon von BRODY und MILLNER benutzten $S_{Ag} = 60$ und $Q_{AgF} = 50,1$, berechnet sich die Bildungswärme der Silbereinlagerungsverbindung zu

$$Q_2 = Q_{AgF} - E_{AgF} - S_{Ag} + A_{Ag} > 50,1 - 15,7 - 60 + 40 = + 15,5 \text{ kcal.}$$

$$Q_2 > + 15,5 \text{ kcal.}$$

Wir finden also eine positive Wärmetönung bei der Bildung der Silberanlagerungsverbindung. Deshalb scheint die Existenz einer solchen Verbindung möglich zu sein. Dagegen ist der Prozeß der Bildung einer Fluoranlagerungsverbindung — entgegen der Auffassung von BRODY und MILLNER — nicht möglich.

Die Schätzung ist wohl eine nur angenäherte, da wir mehrere Annahmen gemacht haben. Jedenfalls dürften die durch diese Annahmen verursachten Fehler nicht groß sein.

¹⁾ BRODY und MILLNER, l. c., S. 352.

Oviedo (Spanien), Anorganisches Laboratorium der Universität,
Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1928.

Über die Samariumsubhaloide.

VON WILHELM PRANDTL UND HANS KÖGL.

Die Tatsache, daß die Trihalogenide des Samariums zu intensiv gefärbten halogenärmeren Stoffen reduzierbar sind, hat seit ihrer Entdeckung durch MATIGNON und CAZES¹⁾ vor allem in theoretischer Hinsicht berechtigte Beachtung gefunden, weil sie das Samarium unter den einander sonst so ähnlichen Metallen der seltenen Erden auszeichnet. Wenn trotzdem bis in die allerletzte Zeit keine weiteren Untersuchungen über diese bemerkenswerten Verbindungen bekannt geworden sind, so liegt dies wohl daran, daß reine Samariumverbindungen nur dem Spezialforscher auf dem Gebiete der seltenen Erden zugänglich sind und auch ihm nur nach mühevoller Arbeit. Es war naheliegend, daß der eine von uns, als er auf der Suche nach dem Element Nr. 61 in den Besitz ziemlich großer Mengen reinsten Samariumoxyds kam²⁾, sich auch an die Untersuchung der Samariumsubverbindungen, insbesondere der als Samariumsubchlorid oder als Samariumdichlorid SmCl_2 bezeichneten Verbindung machte. Die Versuche damit wurden schon im Jahre 1921 gemeinsam mit JOHANNA RAUCHENBERGER begonnen, dann mit ALBERT GRIMM weitergeführt, wurden aber wiederholt durch andere Arbeiten unterbrochen und erst seit einem Jahre von uns energischer gefördert. Inzwischen haben G. JANTSCH, H. RÜPING und W. KUNZE³⁾ begonnen, sich mit dem Samariumchlorür zu beschäftigen, und haben darüber bereits berichtet. Ihr Aufsatz stellt im wesentlichen eine Bestätigung der früheren Angaben von MATIGNON und CAZES dar und enthält nichts, was uns nicht schon vorher bekannt war. Obwohl wir von der Absicht G. JANTSCH's, das Samariumchlorür zu untersuchen, unterrichtet waren, haben wir trotzdem unsere Arbeit unbeirrt weitergeführt, in der Meinung, daß es für die Sache nur von Vorteil sein könne, wenn eine für die Chemie der seltenen

¹⁾ MATIGNON und CAZES, *Compt. rend.* 142 (1906), 83.

²⁾ *Ber.* 53 (1920), 1726.

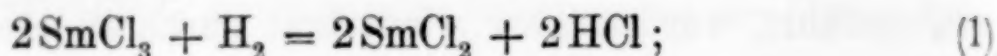
³⁾ G. JANTSCH, H. RÜPING und W. KUNZE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 161 (1927), 210.

Erden so wichtige Angelegenheit von zwei voneinander unabhängigen Stellen aufgeklärt wird.

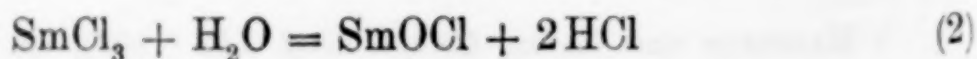
Wir sind zu der Überzeugung gelangt, daß das intensiv gefärbte Samariumchlorür nicht eine definierte Verbindung des zweiwertigen Samariums darstellt, sondern daß es eine Verbindung von Samariummetall mit Samariumtrichlorid oder eine Lösung des Metalls in Trichlorid ist, deren Zusammensetzung zwar der Formel SmCl_2 entspricht, die sich aber chemisch wie eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Sm} + 2\text{SmCl}_3$ verhält. Das Samariumchlorür ist nach unserer Meinung den ebenfalls intensiv gefärbten Subhaloiden anderer Metalle, wie etwa des Silbers oder des Bariums, an die Seite zu stellen.

Ehe wir die experimentellen Beweise für diese unsere Auffassung vorlegen, wollen wir die Schwierigkeiten erörtern, mit denen die Darstellung einheitlicher Samariumsubhaloide behaftet ist.

Das Samariumsubchlorid wird nach MATIGNON und CAZES durch Reduktion des wasserfreien Trichlorids SmCl_3 im Wasserstoff- oder im Ammoniak-Wasserstoffstrom erhalten. Die Reduktion im Wasserstoffstrom beginnt bei etwa 450° , wird aber lebhafter erst bei 600 bis 700° ; im Ammoniak-Wasserstoffstrom setzt sie schon bei 400 bis 450° ziemlich lebhaft ein. Die vollständige Reduktion kleiner Mengen (0,5–1 g) Samariumtrichlorid erfordert aber ziemlich lange Zeit. Man kann das Fortschreiten bzw. die Beendigung der Reaktion erkennen durch die Gewichtsabnahme, die das Ausgangsmaterial erleidet nach der Gleichung



vorausgesetzt, daß nur diese Reaktion vor sich geht und sich nur Chlorwasserstoff verflüchtigt (Gewichtsabnahme 13,81%). Diese Voraussetzung ist aber nur bei besonderer Sorgfalt erfüllt. Das wasserfreie Samariumtrichlorid ist nämlich wie alle wasserfreien Trihalogenide der seltenen Erden gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich. Es bedarf schon bei dessen Herstellung besonderer Sorgfalt, um ein völlig oxychloridfreies Produkt zu erhalten. Bei den hohen Temperaturen der Reduktion reagiert das Trichlorid schon mit den geringsten Spuren von Wasserdampf nach der Gleichung



unter Bildung des kristallisierten, schwer löslichen, blaßgelben Oxychlorids. Wie man sieht, ist auch diese Reaktion ebenso wie die

erste mit einer Gewichtsabnahme (21,39%) und der Bildung eines chlorärmeren Produktes verbunden. Um sie zu verhindern, muß der zur Reduktion verwendete Wasserstoff völlig von Luft bzw. Sauerstoff befreit und außerordentlich gut getrocknet sein. Aber auch dann ist es bei der langen Dauer der Reduktion noch vorteilhaft, einen unnötig großen Überschuß an Wasserstoff zu vermeiden, also den Gasstrom nicht lebhafter gehen zu lassen, als zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs unbedingt notwendig ist.

Bei Temperaturen von 600—700°, bei welchen die Reduktion im Wasserstoffstrom erst lebhafter wird, ist Samariumtrichlorid bereits merklich flüchtig. Die Gewichtsabnahme bei der Reduktion kann also teilweise auch durch Verflüchtigung von Samariumtrichlorid verursacht sein. Es ist infolgedessen notwendig, trotz der längeren Reaktionsdauer die Reduktion zunächst bei tieferer Temperatur (450°) zu beginnen, dann die Temperatur im Verlauf von etwa 15 Stunden auf 600° und schließlich bis auf 850° zu steigern. Wenn man unter diesen Bedingungen arbeitet, beobachtet man keine merkliche Verflüchtigung von Samariumtrichlorid.

Von sehr großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist das Gefäßmaterial. MATIGNON und CAZES verwendeten bei der Reduktion im Wasserstoffstrom Porzellan- und Platin-Schiffchen, JANTSCH, RÜPING und KUNZE, welche bei der Reduktion im Wasserstoffstrom bei Temperaturen bis zu 800° nicht zu einem reinen Chlorür gelangen konnten, fanden, daß im Wasserstoffstrom Gefäße aus Jenaglas oder Quarzglas angegriffen wurden unter Bildung silicathaltiger Produkte und daß Platin brüchig wurde, was sie der Einwirkung des Wasserstoffs auf Platin bei hohen Temperaturen zuschreiben. Sie reduzierten deshalb im Ammoniak-Wasserstoffstrom, indem sie anscheinend Quarzglas- oder Porzellanschiffchen verwendeten.

Wir haben bei der Reduktion im Wasserstoffstrom zuerst Schiffchen aus Berliner Porzellan verwendet und dabei beobachtet, daß die Schiffchen innen und außen auch da, wo sie nicht mit dem Inhalt in Berührung kamen, sich einheitlich grau bis dunkelbraungrau färbten, anscheinend infolge einer oberflächlichen Reduktion zu elementarem Silicium. Trotzdem waren sie schwerer geworden und zeigten auch nach sorgfältiger Entfernung ihres Inhalts beim Auflösen in Flußsäure einen merklichen Gehalt an Samarium. Bei der Anwendung eines Platinschiffchens beobachteten wir, daß das Platin sich aufblähte, Risse bekam und schließlich ganz zerfiel.

Nach dem Ablösen der Samariumchloride zeigte sich, daß das Platin erheblich schwerer geworden und mit Samarium legiert war. Wirft man Platinfolie in geschmolzenes Samariumsubchlorid, so wird sie von der Schmelze völlig zerstört und verteilt sich darin. Platin, für sich im Wasserstoffstrom geglüht, verändert sich nicht.

Wir verwendeten nunmehr Schiffchen aus Feingold und fanden, daß Feingold bei der Darstellung der Samariumsubhalogenide das geeignetste Gefäßmaterial ist. Während geschmolzenes Samariumsubchlorid bzw. -bromid Porzellan und Platin (weil es mit diesen Stoffen reagiert) benetzt und besonders bei hoher Temperatur an den Wandungen der Schiffchen emporkriecht und sich allmählich auch auf deren Außenseiten ausbreitet, benetzt es bei Temperaturen bis zu 850° Gold nicht. Geschmolzen bleibt es im Goldschiffchen ruhig liegen und löst sich nach dem Erkalten glatt ab, während es von Porzellan nur schwer abgekratzt werden kann. Erst bei Temperaturen um 900° reagieren die Samariumhalogenide auch mit Gold (vgl. unten!).

Aus diesen Erfahrungen heraus haben wir schließlich das Samariumsubchlorid und das Subbromid unter folgenden Bedingungen in reinem Zustande erhalten:

1. Das Samariumtrichlorid bzw. -tribromid wurde aus der Lösung des Oxyds in Halogenwasserstoffsäure durch Einleiten von Chlor- bzw. Bromwasserstoff als Hexahydrat gefällt, letzteres wurde im trockenen, sauerstofffreien (stickstoffhaltigen) Halogenwasserstoffstrom allmählich entwässert und schließlich möglichst rasch geschmolzen. Der Halogenwasserstoff wurde entweder nach dem Erkalten durch trockenen reinsten Wasserstoff, oder in der Hitze durch trockenen Stickstoff verdrängt. Die so hergestellten wasserfreien Trihalogenide waren in Wasser ganz klar löslich, enthielten also keine merklichen Mengen von Oxyhalogenid.

2. Als Gefäße dienten Schiffchen aus ziemlich dickem Goldblech, die ihrerseits in Porzellanschiffchen standen. Porzellan- und Goldschiffchen befanden sich in durchsichtigen Quarzglasröhren, die elektrisch geheizt wurden. Die Temperatur wurde durch ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen. Gewogen wurden die Schiffchen in Wägeröhren mit eingeschlifften Stopfen.

3. Der zur Reduktion dienende Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, über erhitzten platinieren Asbest in eine als Gasometer dienende, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Glasflasche von 10 Liter Inhalt geleitet, wobei die verdrängte Schwefelsäure in eine

kommunizierende höherstehende Flasche von ebenfalls 10 Liter Inhalt gedrückt wurde. In diesem Schwefelsäuregasometer verweilte der Wasserstoff vor seiner Verwendung mindestens 12 Stunden, meistens aber mehrere Tage lang. Er wurde durch die aus der höheren Flasche zurückfließende Schwefelsäure durch die Apparatur gedrückt, und zwar gelangte er zunächst in eine dritte, ebenfalls 10 Liter fassende Flasche, die mit Glasröhren und mit im Sauerstoffstrom sublimiertem Phosphorpentoxyd gefüllt war, dann durch eine 4 m lange Waschschlange mit konzentrierter Schwefelsäure, ferner durch zwei große U-Rohre von je 40 cm Schenkellänge, von denen das erste mit festem Ätzkali, das zweite mit Glasperlen und im Sauerstoffstrom sublimiertem Phosphorpentoxyd gefüllt war. Vor dem Eintritt in das Reduktionsrohr passierte der Wasserstoffstrom noch ein auf etwa 700° erhitztes Quarzglasrohr, in dem sich eine blanke Kupferdrahtnetzspirale und zwei Porzellan- oder Goldschiffchen mit Samariumsubchlorid befanden. Letztere wurden nicht gewogen und dienten nur dazu, die der intensiven Trocknung etwa entgangenen letzten Spuren von Wasserdampf zur Reaktion mit dem Samariumsubchlorid zu bringen und von dem Inhalt der gewogenen Schiffchen abzuhalten. Es zeigte sich, daß der Inhalt dieser Schiffchen trotz aller Trocknung des Wasserstoffs allmählich oberflächlich in Samariumoxyhalogenid umgewandelt wurde. Die Kupferspirale diente zur Entfernung von Schwefelwasserstoff; denn wie der eine von uns gezeigt hat¹⁾, enthält auch reinster Wasserstoff gewöhnlich Spuren von Schwefelwasserstoff, welche in unserem Falle Anlaß zur Bildung von Sulfohalogenid gegeben hätten und auch tatsächlich gegeben haben, ehe wir die Kupferspirale eingeführt hatten.

Der so gereinigte und getrocknete Wasserstoff, welcher höchstens noch Spuren von Stickstoff enthalten konnte, passierte dann das Quarzglasrohr, in dem die Reduktion des gewogenen Samariumtrihalogenides vor sich ging. Dieses Reduktionsrohr konnte durch einen Glashahn, welcher sich gegen das Ende der Apparatur zu befand, geschlossen werden. Mit diesem Glashahn wurde auch die Geschwindigkeit des Wasserstoffstroms reguliert. Es stand also die ganze Apparatur unter dem Druck, den das Schwefelsäuregasometer gab (50—60 cm konz. Schwefelsäure). Bei einer Undichtigkeit des Apparates konnte nur Wasserstoff nach außen ge-

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **133** (1924), 361.

drückt werden, aber keine Luft in den Apparat gelangen. Den Schluß des Apparates bildete eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Alle Glasteile der Apparatur waren miteinander verschmolzen und mit den Quarzglasteilen durch gute Schliffe verbunden.

In dieser Apparatur und unter den angegebenen Bedingungen erleidet Samariumtrichlorid (0,5—1 g) im Wasserstoffstrom im Verlaufe von 70—80 Stunden einen Gewichtsverlust, der den Übergang in das Dichlorid entspricht. Wir konnten also die Angaben von MATIGNON und CAZES bestätigen. Das Reaktionsprodukt ist tiefdunkelbraunrot, fast schwarz gefärbt und nur in sehr dünnen Schichten durchsichtig. Beim Auflösen in verdünnten Säuren bleibt meist etwas Oxychlorid zurück, um so mehr, je öfter im Verlaufe der Reduktion das Schiffchen aus der Apparatur genommen und gewogen worden war. In der vom Oxychlorid abfiltrierten Lösung ist das Verhältnis Sm:Cl genau gleich 1:2.

Bedeutend schwieriger ist die Darstellung eines oxybromidfreien Samariumtribromides und dessen Reduktion zu Subbromid, weil die Bromide gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff noch viel empfindlicher sind als die Chloride. Das Samariumtribromid—Hexahydrat wurde zunächst im Goldschiffchen bei 90—110° im Bromwasserstoff-Stickstoffstrom entwässert, dann innerhalb 4 Stunden langsam bis auf 350° erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Dann wurde der elektrische Röhrenofen vom Schiffchen weggeschoben, auf etwa 1000° erhitzt und wieder über das Schiffchen geschoben, so daß das Bromid möglichst rasch über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde. Es schmolz fast augenblicklich zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit, die nach dem Entfernen des Ofens zu einer dunkelgelben kristallinen Masse erstarrte. Gleichzeitig wurde reiner Stickstoff darüber geleitet, um eine Aufnahme von Bromwasserstoff zu vermeiden. Denn nach unseren Beobachtungen vereinigt sich das Tribromid bei niedrigeren Temperaturen mit Bromwasserstoff zu Additionsverbindungen. Eine Probe des so hergestellten Tribromides löste sich in Wasser augenblicklich klar auf, ohne Oxybromid zu hinterlassen. Bei der Reduktion im Ammoniak-Wasserstoffstrom unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf schließlich 850° zeigte es eine Gewichtsabnahme von 21,41% (berechnet für den Übergang in SmBr_2 20,48%). Das Samariumsubbromid ist noch tiefer gefärbt als das Subchlorid,

fast schwarz und undurchsichtig. Das Verhältnis $\text{Sm}:\text{Br}$ wurde zu 1:1,98 gefunden.

Erhitzt man das Samariumsubchlorid im Goldschiffchen im Wasserstoffstrom weiter unter Steigerung der Temperatur bis gegen 1000° , so beobachtet man eine weitere Gewichtsabnahme, die Bildung eines Sublimates von Samariumtrichlorid, das sich an den kälteren Stellen des Reduktionsrohres niederschlägt. Gleichzeitig verändert sich das Aussehen des Goldschiffchens; es bläht sich, wie das Platin schon bei tieferen Temperaturen, an den Stellen, wo es mit der Schmelze in Berührung ist, auf, nimmt grobkristallinische Struktur an und bekommt schließlich, wenn es nicht sehr dickwandig war, Löcher. Nach dem Abspülen des Inhaltes zeigt sich das Gold an den Stellen, wo es mit dem Subchlorid in Berührung war, heller, gelblichweiß gefärbt. Sein Gewicht hat zugenommen, beim wiederholten Ausglühen des Schiffchens an der Luft und nachfolgendem Kochen mit Salpetersäure gibt es so viel Samarium ab, als seiner Gewichtszunahme entspricht. Es hat sich also eine Samarium-Gold-Legierung gebildet. Die Lösung der aus dem zerstörten Goldschiffchen herausgelösten Schmelze zeigt unverändert das atomare Verhältnis $\text{Sm}:\text{Cl} = 1:2$.

Wenn man das Samariumsubbromid der Reduktion im Ammoniak-Wasserstoffstrom bei gesteigerter Temperatur (900°) unterwirft, verhält es sich ähnlich wie das Subchlorid; man erhält eine Samarium-Gold-Legierung, während das Verhältnis $\text{Sm}:\text{Br}$ in der Schmelze unverändert 1:2 (gefunden 1:1,99) beträgt.

Bei Temperaturen um 950° geben also die Samariumsubhaloide an Gold Samariummetall ab, während sich gleichzeitig Trihalogenid verflüchtigt. Sie verhalten sich also bei diesen Temperaturen wie Verbindungen von Metall mit Trihalogenid. Aus ihrem Verhalten gegen Platin und Porzellan folgt, daß sie an diese Stoffe schon bei tieferen Temperaturen Samariummetall abgeben. Durch Quecksilber läßt sich dem Samariumsubchlorid schon bei 400° Samariummetall entziehen.

0,4237 g von im Wasserstoffstrom im Goldschiffchen erhaltenen Samariumsubchlorid wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Einschmelzrohr mit etwa 2 g Quecksilber 10 Stunden lang auf 400° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Quecksilber durch Leinwand und Filtrierpapier hindurchgepreßt, in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid enthielt 0,0056 g Sm_2O_3 entsprechend 0,0048 g Samarium-

Nach den Beobachtungen von MATIGNON und CAZES sowie nach denen von JANTSCH, RÜPING und KUNZE, die wir bestätigen konnten, werden die Samariumtrihalogenide in Ammoniak-Wasserstoffstrom viel leichter reduziert als im reinen Wasserstoffstrom. Wir vermuteten, dies könnte seine Ursache darin haben, daß das bei der Reduktion gebildete Metall durch das Ammoniak in Nitrid übergeführt und dadurch das Gleichgewicht zwischen Metall und Trihalogenid in der Schmelze gestört wird. Wir prüften deshalb verschiedene Proben von Samariumsubchlorid, die durch Reduktion im Ammoniak-Wasserstoffstrom erhalten worden waren, auf einen Gehalt an Nitrid (durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Destillation der Lösung mit Kalilauge), konnten aber in keinem Falle merkliche Mengen von Stickstoff nachweisen. Ferner erhitzen wir Samariumsubchlorid, das durch Reduktion im reinem Wasserstoffstrom erhalten worden war, im Porzellanschiffchen im Stickstoff-Wasserstoffstrom viele Stunden, schließlich bis auf etwa 1350°. Dabei wurde das Porzellanschiffchen sehr stark angegriffen und tiefgreifend zu Silicium reduziert, aber Stickstoff wurde nicht gebunden.¹⁾

Es ist also das im Samariumsubchlorid vorhandene elementare Samarium nicht imstande, unter den angegebenen Bedingungen Nitrid zu bilden, wohl aber sich mit Metallen zu legieren. Vielleicht ist es möglich, aus solchen Legierungen, vor allem aus dem Amalgam reines Samariummetall herzustellen. Wir beabsichtigen, unsere Versuche in dieser Richtung hin fortzusetzen.

¹⁾ Experimentelle Einzelheiten über unsere im vorstehenden erwähnten Versuche finden sich in der Dissertation von H. KÖGL, München, Universität, 1928.

München, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der bayerischen Akademie der Wissenschaften, im März 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1928.

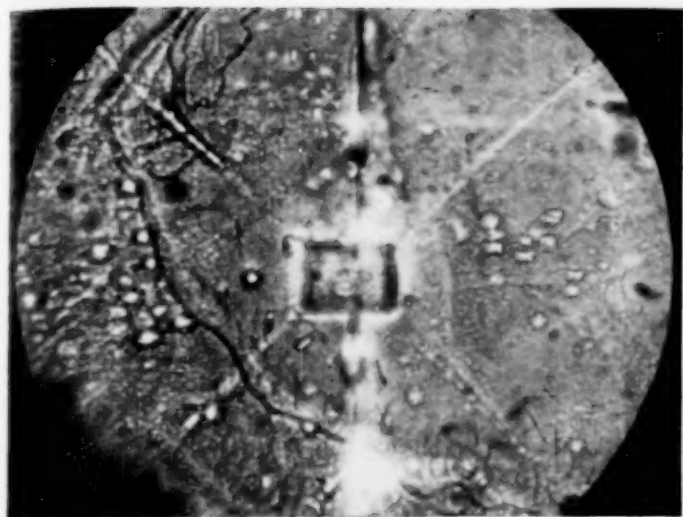


Fig. 3.
Photographie zu Fig. 2.



Fig. 5.
Korngrenze auf Prismenfläche.

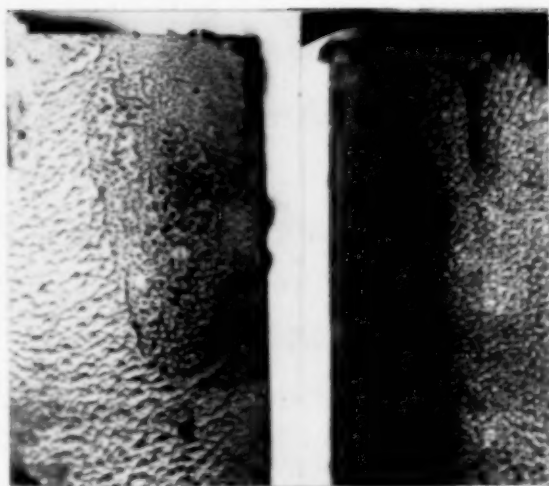


Fig. 6a.
Ätzfiguren zu beiden Seiten
einer Prismenkante.

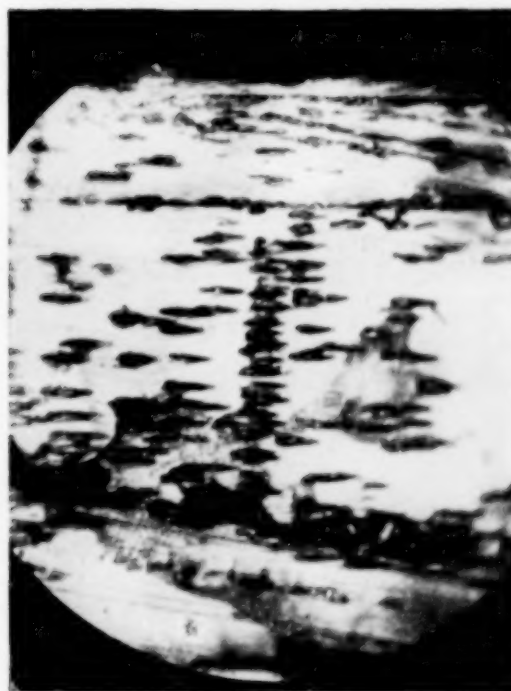


Fig. 7.
Ätzfiguren auf der Prismenfläche
2. Stellung.

A. SCHLEEDE und A. HETTICH



Zur Aufklärung von Kieselhydraten mittels des Ammoniak-Extraktionsverfahrens.

Von WILHELM BILTZ und ERICH RAHLFS.

Mit 7 Figuren im Text.

Daß bei der Zersetzung von Silicaten durch Säure Kieselhydrate sehr verschiedener, gallertartiger oder pulvriger Beschaffenheit anfallen können, war den Beobachtern in früherer Zeit nicht entgangen. Ausführliche Angaben hierüber finden sich z. B. in dem Lehrbuche der analytischen Chemie von HEINRICH ROSE. In der Absicht, „Kieselsäuren“ bestimmter Zusammensetzung herzustellen, hat TSCHERMAK solche Versuche systematisch angestellt. Indessen gelangte die von TSCHERMAK vertretene Auffassung, wonach man die erhaltenen Zersetzungsprodukte als definierte, den benutzten Mineralien zuzuordnende Säuren anzusehen hätte, nicht zur allgemeinen Anerkennung, weil die von ihm bevorzugte Messung der Entwässerungs-Geschwindigkeiten der Kieselhydrate offenbar zu ihrer Charakterisierung nicht ausreichte. In neuerer Zeit hat R. SCHWARZ die Versuche TSCHERMAK's wieder aufgenommen, aber nicht Mineralien, sondern synthetische Natriumsilicate als Ausgangsmaterial verwendet; man hat dabei den Vorteil, daß die Zersetzung sehr schnell verläuft. Indessen unterlagen diese Untersuchungen zunächst Bedenken¹⁾: Das eine betraf das Ausgangsmaterial; nur dann schien ein aus dem Gemische der Bestandteile erschmolzenes Natriumsilicat für die vorliegenden Versuche mit Vorteil verwendbar, wenn seine stoffliche Einheitlichkeit erwiesen war. Das zweite betraf die Begutachtung der erhaltenen Kieselhydrate auf Grund der Beobachtung der Entwässerungs-Geschwindigkeit statt auf Grund von Dampfdruckmessungen.

Nachdem sich bei den Hydraten der Metallfluoride verflüssigtes Ammoniak als vortreffliches Mittel erwiesen hatte, um

¹⁾ Ich äußerte diese Bedenken in einer Aussprache im Anschlusse an einen Vortrag von Herrn R. SCHWARZ in der Versammlung der südwestdeutschen Chemiedozenten am 20. Dezember 1924 in Stuttgart. Die weitere Entwicklung der Frage hat gezeigt, daß diese Bedenken zu Recht bestanden. W. BILTZ.

ein Präparat zu trocknen und den Gehalt an gebundenem Wasser unter Umständen zu entfernen oder zu ersetzen¹⁾, verwendeten wir dieses Ammoniak-Extraktionsverfahren auch zur Untersuchung der Kieselhydrate, wie sie nach SCHWARZ erhalten werden. Dabei erwiesen sich die von SCHWARZ als Metakieselsäure und Dikieselsäure beschriebenen Hydrate als echte chemische Verbindungen; die von diesem Autor unter der Bezeichnung „Granatsäure“ und „Tri Kieselsäure“ beschriebenen Präparate erwiesen sich aber als Gemische, und das war nicht sehr überraschend; denn die als Ausgangsstoffe verwendeten Natriumsilicatpräparate sind bereits Gemische. Natriummetasilicat und Natriumdisilicat sind dagegen, wie das Schmelzdiagramm beweist, Verbindungen. Hierüber wurde vor der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft am 27. 5. 1927 vorgetragen.²⁾ Nach dem Vortrage teilte R. SCHWARZ, der inzwischen zur Verwendung des Dampfdruckverfahrens übergegangen war und mit diesem die Metakieselsäure und Dikieselsäure charakterisiert hatte³⁾, in der Aussprache mit, er habe sich ebenfalls von der Uneinheitlichkeit der „Granatsäure“ und „Tri Kieselsäure“ überzeugt; die Belege hierfür veröffentlichten SCHWARZ und RICHTER später in den Berichten d. Deutsch. Chem. Ges.⁴⁾ Man kann aber gewiß nicht sagen, daß unsere, auf dem neuen Wege erstmalig erbrachte Aufklärung der Kieselhydrate von SCHWARZ eine „Bestätigung“ seines Befundes über die Granatsäure und die Tri Kieselsäure war.

Wie ZSIGMONDY gezeigt hat, wird der Dampfdruck capillaren Gelwassers durch den Krümmungsradius der Oberfläche des Wassers gegen den Gasraum in einer für das Erscheinungsbild entscheidenden Weise beeinflußt. Diese physikalische Beeinflussung des Wasserdampfdruckes fällt weg, wenn man sich einer mit Wasser mischbaren Flüssigkeit als Entwässerungsmittel bedient, wobei es nicht zu einer Ausbildung einer trennenden Oberfläche kommt. Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied⁵⁾ zwischen einer Entwässerung eines Gels gegen eine Atmosphäre niederen Wasserdampfdruckes und gegen ein hygroskopisches Extraktionsmittel. Solche Unterschiede müssen

¹⁾ W. BILTZ und E. RAHLFS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 351.

²⁾ Vgl. W. BILTZ, *Z. Elektrochem.* **33** (1927), 491.

³⁾ R. SCHWARZ, *Ber.* **60** (1927), 1111.

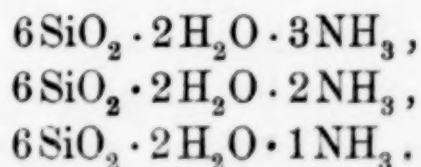
⁴⁾ SCHWARZ und RICHTER, *Ber.* **60** (1927), 2265.

⁵⁾ Zu dieser Unterscheidung gelangte ich nach einer Bemerkung Herrn TAMMANN's, die er bei einer Aussprache über Tonerdehydrate in der Göttinger Chemischen Gesellschaft im Juli 1927 machte. W. BILTZ.

um so mehr hervortreten, je deutlicher die capillarchemischen Eigenschaften der Bodenkörper ausgeprägt sind, also je gelartiger die zu entwässernde Substanz ist. Als Extraktionsmittel haben WILLSTÄTTER und seine Mitarbeiter Aceton verwendet. Das verflüssigte Ammoniak besitzt ein etwas stärkeres Entwässerungsvermögen; den Vorteil, daß es der Natur der Sache nach bei tiefer Temperatur einwirkt, könnte man auch beim Aceton haben. Wesentlich ist aber das Vermögen des Ammoniaks, nicht nur zu trocknen, sondern auch als Substituent des Wassers oder als Addend chemisch in den Bodenkörper einzutreten. Hierdurch werden ganz neue Charakterisierungsmöglichkeiten für die Oxydhydrate geschaffen. Im folgenden werden unsere neuen Erfahrungen an Kieselhydraten mitgeteilt. Der Übersichtlichkeit wegen werden einige Angaben über Metakieselhydrat und Dikieselhydrat aus dem genannten Bunsenvortrag rekapituliert.

I. Kieselhydrate aus kristallisierten, synthetischen Alkalisilicaten.

Metakieselhydrat. Darstellung aus dem Silicat $6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Na}_2\text{O}$ Pulvrig bis flockig, gut in Wasser absetzbar, aber dem Augenschein nach nicht kristallin. Das Aceton-trockene Präparat von der Zusammensetzung $6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zeigt nur Spuren von Röntgeninterferenzen. Bei der Extraktion mit verflüssigtem Ammoniak entsteht ein Hydrat $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das maximal 4 Mole NH_3 chemisch gebunden festhält. Das Wasser des Metakieselhydrates wird also bis zu zwei Drittel durch Ammoniak substituiert. Der Abbau dieses Metakiesel-diaquo-tetrammins erfolgt stufenweise; es entstehen die Verbindungen:



Hieraus folgt die „Mindestmolekulargröße“ des Stoffes, wie sie in der benutzten Schreibweise mit 6SiO_2 ausgedrückt ist. Daß die Bezeichnung „Molekulargröße“ hier nur mit dem Vorbehalte gebraucht werden darf, den der Molekularbegriff bei kristallisierten Stoffen fordert, war bereits früher betont worden. Die Formel $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{NH}_3$ beispielsweise soll aussagen, daß in dem festen Kieselhydratammin nur auf jedes sechste Si-Atom ein Molekül NH_3 entfällt; in welcher Weise dies im Kristallgitter angeordnet ist, bleibt vorerst unbekannt. Aber die Schreibweise soll nicht aussagen, daß im Kristallgitter etwa eine nähere Zuordnung von 6SiO_2 -Gruppen zu einem Komplex oder zu einer „Insel“ besteht; solche

räumliche Zuordnungen von 6 Gruppen zu einem Komplex sind in den Kristallen der WERNER'schen Salze nachgewiesen, aber vorläufig nicht bei Silicaten.

Durch Entwässern gegen die Dampfphase erhält man aus Metakieselhydrat u. a. das Metakieseltrihydrat $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das dieselbe Zusammensetzung wie Dikieselhydrat hat, und deshalb zunächst auch dafür gehalten werden mußte.¹⁾ Bei der Ammoniakextraktion verhält es sich aber als Derivat des Metakieselhydrates; denn der Extraktionsrückstand enthält nur noch 2 Mol H_2O , während Dikieselhydrat an Ammoniak kein Wasser abgibt.

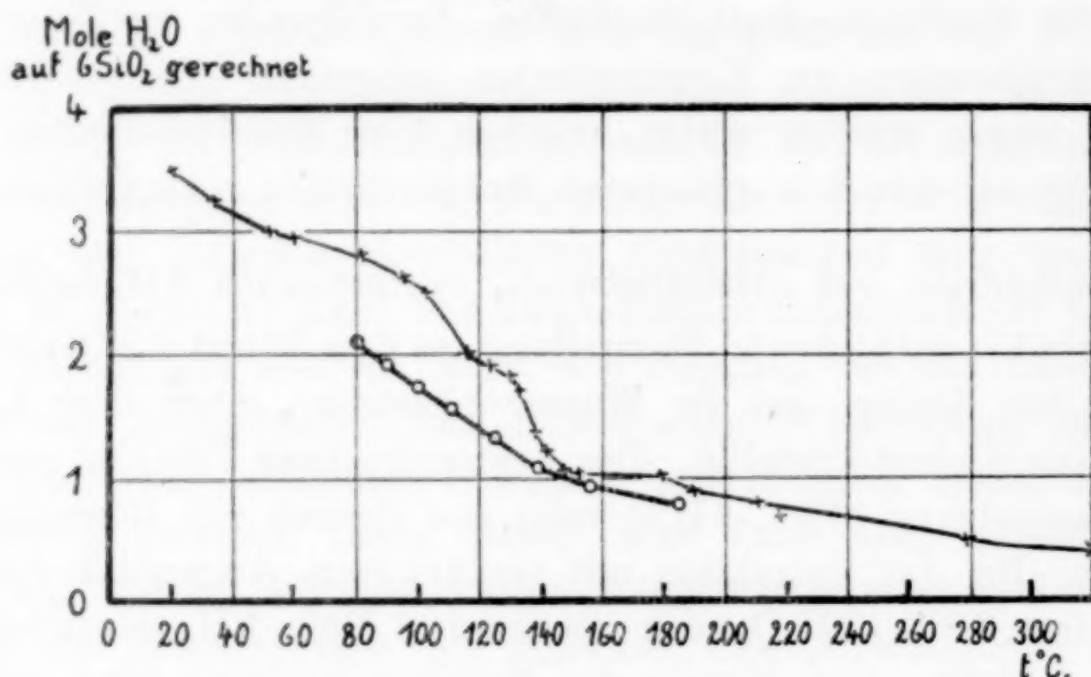


Fig. 1.

Dikieselhydrat (isobarer Wasserabbau; $p = 5$ mm)

× aus krist. Disilicat, o aus Disilicatglas.

Dikieselhydrat. Darstellung aus dem Natriumsilicat $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$. Makroskopisch kristallin; Blättchenstruktur; zeigt in der Aufschlammung deutlich Seidenglanz und setzt sich sehr gut ab. Der Aceton-trockene Stoff von der Zusammensetzung $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gibt, wie bereits HENGSTENBERG an einem Präparat von SCHWARZ und RICHTER fand und, wie nachträglich auch hier u. a. an einem Dikieselhydratammin bestätigt wurde, ein deutliches Röntgenbild. Bei der Ammoniakextraktion des feuchten Hydrates hinterbleibt das Dikieselhydrat ohne Verlust an gebundenem Wasser; doch werden maximal 3 Mol NH_3 und zwar zeolithisch aufgenommen; der Abbau des Ammoniaks erfolgt ohne Diskontinuität. Es besteht also nur ein einziges Dikieselhydratammin $[6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]3\text{NH}_3$. Im Gegensatz zum Metakieselhydrat, bei welchem Wasser durch

¹⁾ Vgl. SCHWARZ und RICHTER, *Ber.* 60 (1927), 1114.

Ammoniak substituiert wird, tritt hier ohne Wasserentnahme Addition von Ammoniak ein. Bei der Trocknung im Gasraume bleibt nach SCHWARZ und RICHTER Dikieselhydrat von der geforderten Zusammensetzung zurück; Metakieselhydrat verliert, wenn die Temperatur wesentlich über 0° steigt, dabei leicht Konstitutionswasser und geht, wie bereits bemerkt, in niedere Metakieselhydrate über.

In unserer ersten Mitteilung über die Kieselhydrate war es dahingestellt geblieben, ob als Mindestmolekularformel auch für das Dikieselhydrat eine solche mit 6SiO_2 zuständig sei. Wir bevorzugten sie wegen des bequemeren Vergleichs mit den Metakieselderivaten. Den Beweis lieferte nunmehr ein systematischer Wasserabbau.

Ein feuchtes Dikieselhydrat von der Zusammensetzung 6SiO_2 , $3,49\text{H}_2\text{O}$ wurde in einem Vorversuche dem isobaren Abbaue unterworfen, d. h. man suchte die Temperatur auf, bei der der Wasserdampfdruck über dem Präparat 5 mm erreichte, und bestimmte durch Wägung den Wassergehalt des zugehörigen Bodenkörpers. Die in Kurve 1 wiedergegebenen Resultate sind ziemlich unscharf, und das Verfahren ist dem Einwande unterworfen, den man gegen derartige isobare Versuche mit morphologisch empfindlichen Stoffen vielfach erhoben hat: daß nämlich die während der Versuchsreihe notwendige Temperatursteigerung eine strukturelle Veränderung des Bodenkörpers mit sich bringen kann, die mit dem Wasserabbau selbst nichts zu tun hat. Immerhin kann man sehen, daß erst von etwa 80° an die Wasserabgabe aus dem Trihydrat sehr merklich wird; ein verstärkter Abfall zum Monohydrat setzt erst bei etwa 130° ein; der Wassergehalt des Monohydrates bleibt in einem Intervall von etwa 25° ziemlich konstant und geht erst bei 280° auf die Hälfte herunter. Eine sehr viel schärfere Erfassung namentlich des Abfalls bei $2\text{H}_2\text{O}$ ermöglicht der isotherme Abbau bei 111° . Tabelle 1 enthält die Versuchszahlen, Fig. 2 die Kurve.

Alle Einstellungen erfolgten von unten her; bei gelegentlichem Abkühlen sank indessen der Druck auf Null, so daß eine gewisse Reversibilität der Entwässerung, wenigstens für Teile des abgesuchten Gebietes erhalten zu sein scheint. Die Einstellzeiten wurden nach Erreichen der Dihydratstufe sehr lang und betrugen für jeden Versuch 24—35 Stunden. Hiernach wird es begreiflich, daß ein Teil des Dihydrates über das Monohydrat hinaus zerstört und bis zum wasserfreien SiO_2 abgebaut wurde; der Wassergehalt

Tabelle 1.

Ausgangspräparat $6\text{SiO}_2 \cdot 3,49 \text{H}_2\text{O}$.
Isothermer Abbau. $t = 111^\circ$.

Mole H_2O	p mm	Mole H_2O	p mm
2,60	16,0	1,67	5,0
2,20	14,0	1,42	4,0
2,03	11,5	1,20	3,5
1,99	11,0	1,03	3,0
1,94	8,0	0,98	2,0
1,87	7,0	0,88 ¹⁾	0,0
1,80	6,0		

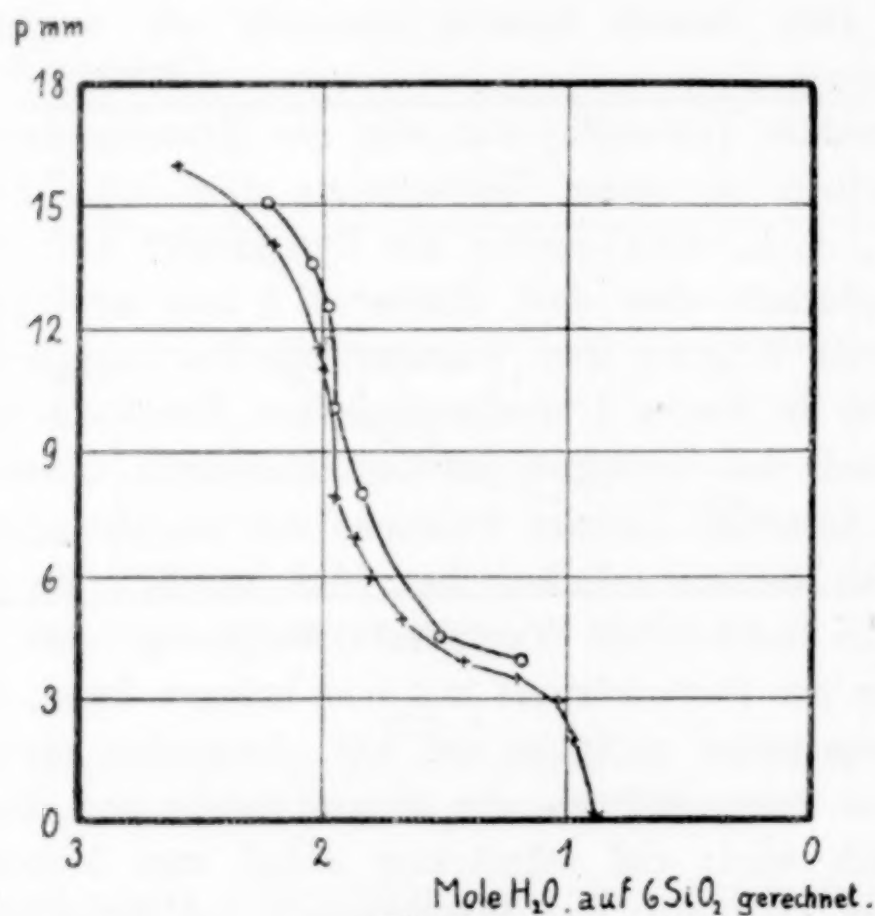


Fig. 2.

Dikieselhydrat (isothermer Wasserabbau; $t = 111^\circ$)

× aus Natrium-disilikat; o aus Heulandit.

unseres Endpräparates war somit etwas geringer, als 1 Mol. Auf Grund des Existenznachweises der niederen Dikieselhydrate mit 2 und 1 Mol H_2O ist das Dikieselhydrat selbst also zu formulieren $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Als besonders kennzeichnend für beide Kieselhydrate muß nochmals ihre nahe Zugehörigkeit zu den Ausgangsstoffen hervorgehoben werden. Bestimmend für das Verhalten der Kieselhydrate ist nicht so sehr ihre Zusammensetzung — es fanden sich Isomere —, als vielmehr ihre Abkunft. Das Metakieselhydrat

¹⁾ Eine Analyse des restlichen Bodenkörpers ergab einen Wassergehalt von 0,93 Mol.

kann somit als Ergebnis einer Substitution des Na_2O im Natriummetasilicat, das Dikieselhydrat als Substitutionsprodukt des Natrons im Natriumdisilicat bezeichnet werden.

Es war nicht möglich, Orthokieselhydrat in reinem Zustande zu isolieren. Wohl aber konnte man an einem Präparate, dessen Zusammensetzung der eines Orthokieselhydratammins nahe kam, den Zersetzungsweg verfolgen. Nach H. S. VAN KLOOSTER¹⁾ und P. NIGGLI²⁾ existiert ein Lithiumorthosilicat $6\text{SiO}_2 \cdot 12\text{Li}_2\text{O}$.³⁾ Ein stöchiometrisches Gemisch von Lithiumcarbonat und Siliciumdioxyd wurde in einem Platintiegel bis 1100° erhitzt und etwa 10 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Das ungeschmolzene, aber stark gesinterte Präparat wurde fein gepulvert und nochmals auf 1100° erhitzt. Die Analyse einer Durchschnittsprobe gab den Verdampfungsverlust an Lithiumoxyd. Es wurde etwas mehr als die fehlende Menge in Form von Lithiumcarbonat zugesetzt und die Mischung abermals bei 1100° gesintert. Man ließ die Masse im Laufe von etwa 3 Stunden langsam erkalten und pulverte sie so fein, daß sie durch Müllergaze gesiebt werden konnte.

Gef. 50,2% Li_2O
49,5% SiO_2

Ber. 49,9% Li_2O .
50,1% SiO_2 .

Zur Hydrolyse mit 80%iger Schwefelsäure verfuhr man hier mit besonderer Vorsicht bei möglichst niedriger Temperatur und unter kräftigem Durchrühren des Zersetzungsgemisches mittels einer Turbine. Die Temperatur überstieg dabei niemals -17° . Die Zeitdauer der Zersetzung betrug 6 Stunden, die des Auswaschens mit Eiswasser $1\frac{1}{2}$ Tage. Das Kieselhydrat setzte sich als kreidigweißes, sehr lockeres Pulver unter dem Waschwasser gut ab und unterschied sich äußerlich nicht vom Metakieselhydrat; es handelt sich also sicher nicht um ein Gel. Das ausgewaschene Präparat wurde unverzüglich der Ammoniakextraktion unterworfen und ebenfalls unmittelbar nach Beendigung dieser Arbeit kalt und ammoniakfeucht in das Zersetzungsgefäß eines Tensieudiometers gebracht. Man überlagerte es darin von neuem mit flüssigem Ammoniak und führte mit dieser also möglichst frischen Substanz den ersten Ammoniakabbau durch, der in Fig. 3 durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. Die Ausrechnung der Zusammensetzung der Boden-

¹⁾ H. S. VAN KLOOSTER, *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 135.

²⁾ P. NIGGLI, *Z. anorg. Chem.* **84** (1913), 264.

³⁾ Wir beziehen uns des Vergleiches wegen ohne experimentelle Begründung auch hier auf 6SiO_2 .

körper konnte, da man ein Präparat von vorerst unbestimmter Zusammensetzung abgebaut hatte, natürlich erst auf Grund der Schlußanalyse vorgenommen werden. Diese ergab:



d. h. eine Zusammensetzung, wie die eines gleichen Bedingungen unterworfenen Metakieselhydrates. Indessen sieht die Abbaukurve bei hohen Gehalten an NH_3 ganz anders aus, als die des Metakieselhydratammins. Bereits zwischen 10 und 11 Mol NH_3 setzt eine sehr merkliche Erniedrigung des Ammoniakdruckes ein und auch bei -40° ist das Ammoniak etwas fester gebunden, als am Metakieselhydrat. In der Gegend der Druckverminderung enthält

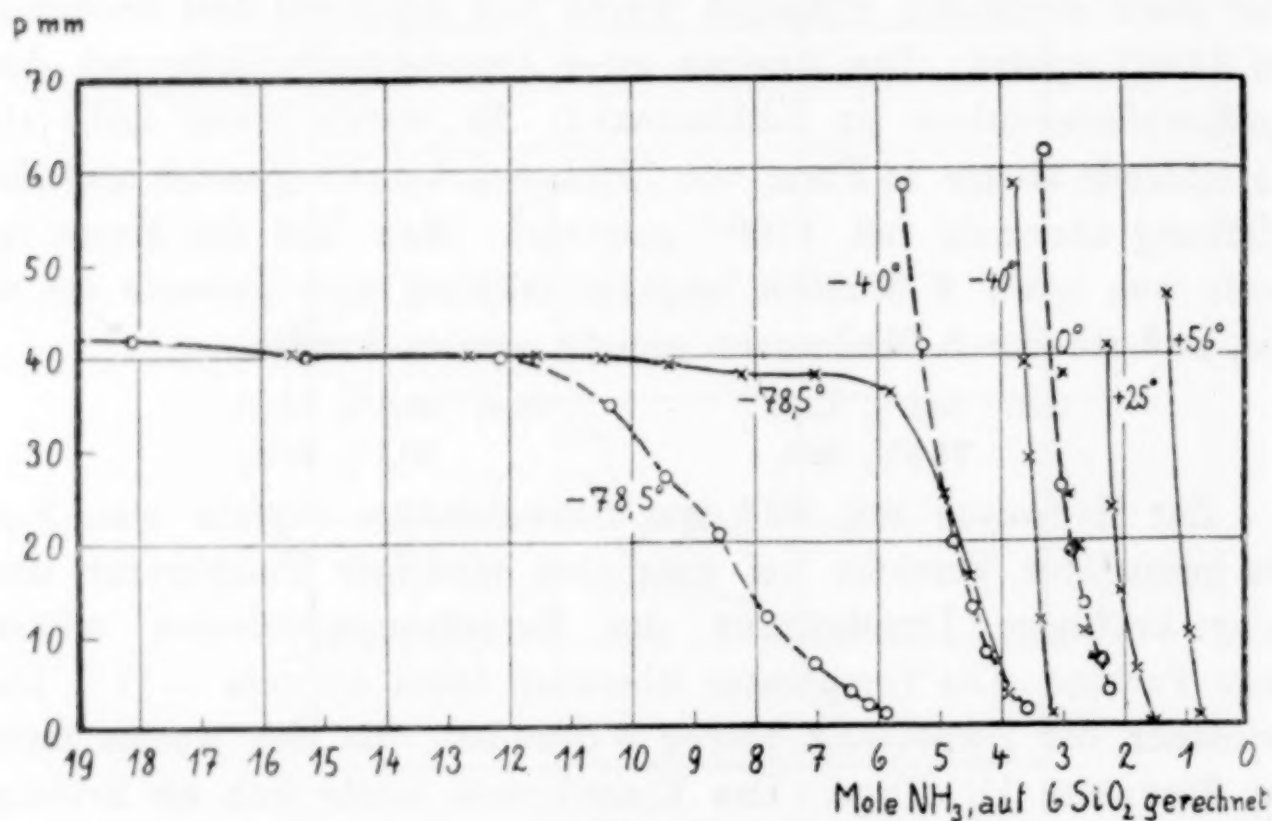


Fig. 3.

Orthokieselhydratammin, ○ erster Abbau, × zweiter Abbau.

der Bodenkörper auf 6SiO_2 also ungefähr $12\frac{1}{2}$ Liganden: $2\text{H}_2\text{O} + 10-11 \text{NH}_2$; das ließe sich mit der Existenz eines Orthokieselderivates vereinbaren und es wäre möglich, daß man bei einer noch größeren Beschleunigung der präparativen Arbeit einmal ein Präparat erfaßt, das den fraglichen Abfall noch schärfer zeigt. Denn sicherlich ist ein solches Orthokieselderivat höchst labil. Das zeigte sich, als das Abbaupräparat nach einer erneuten Behandlung mit verflüssigtem Ammoniak nochmals tensieudiometrisch untersucht wurde. Die in Fig. 3 ausgezogenen Kurven zeigen, daß nunmehr von dem offenbar stark veränderten Bodenkörper nur noch weniger Ammoniak gebunden wird. Das Bild gleicht etwa dem, das man bei einem aus Metasilicatglas dargestellten Hydrat erhält.

II. Kieselhydrate aus synthetischen Alkalisilicatgläsern.

In einer Abhandlung über die Konstitution der Silicate¹⁾ bemerkt TAMMANN: „In den Schmelzen der Silicate werden sich Moleküle finden, welche den Atomkomplexen in ihren Kristallen entsprechen, aber die molekulare Struktur dieser glühenden Massen zu entwirren, vermögen wir nicht“. So schien es reizvoll, die Zusammensetzungen der aus unterkühlten Silicatschmelzen, also aus Gläsern, erhaltenen Produkte nach unserem Verfahren zu prüfen. Die Erwartung war, daß bei der Zersetzung der amorphen Natrium-silicate Massen von ungeordneter Struktur, also Gele, entstehen würden; das war interessanterweise keineswegs der Fall.

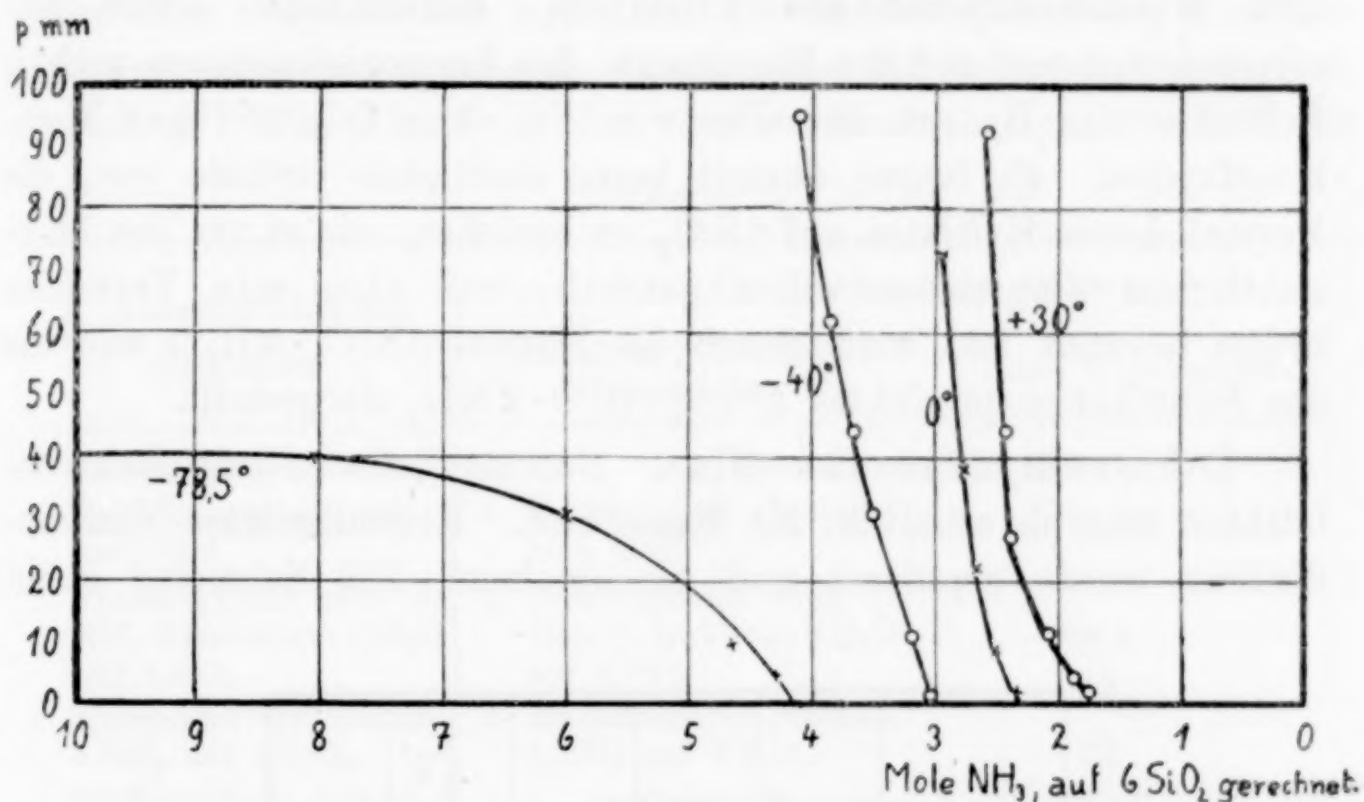


Fig. 4.

Metakieselhydrat aus Glas (2 Versuchsreihen: x und o).

Metakieselhydrat aus Glas. Kristallisiertes und gepulvertes Natriummetasilicat wurde geschmolzen und die Schmelze abgeschreckt. Bei dem großen Kristallisationsvermögen von Metasilicat gelang es zunächst nur, einen Teil der Schmelze als Glas zu konservieren; die Kristalle wurden herausgelesen und durch nochmaliges Einschmelzen und Abschrecken in Glas verwandelt. Das Glas wurde gepulvert, gebeutelt und in üblicher Weise zersetzt, ausgewaschen und extrahiert. Im Aussehen, in der Absetzgeschwindigkeit, im Wasser- und Ammoniakgehalte des Extraktionspräparates unterschied sich das Hydrat aus Glas nicht von dem Metakieselhydrat aus Kristallen. Der

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 304.

weiße, pulvrige Extraktionsrückstand besaß die Zusammensetzung $6\text{SiO}_2 \cdot 2,04\text{H}_2\text{O} \cdot 2,12\text{NH}_3$, das maximale Anlagerungsprodukt die Zusammensetzung $6\text{SiO}_2 \cdot 2,04\text{H}_2\text{O} \cdot 4,10\text{NH}_3$. Die Abbaukurven sind in Fig. 4 dargestellt. Ein Unterschied im Verhalten gegenüber dem Metakieselhydrat aus Kristallen ist der, daß das Ammoniak nicht stufenweise abgegeben wird. Vergleicht man unsere Abbaukurve mit den früher für Metakieselhydratammine aus Kristallen erhaltenen¹⁾, so sieht man aber, daß das Präparat mit 4 und 3 NH_3 etwa ebenso beständig ist, wie das Metakiesel-diaquo-tetrammin und Metakiesel-diaquo-triammin. Die letzten Mole Ammoniak freilich werden durch das Hydrat aus Glas fester gehalten, als in dem Metakieselhydrat aus Kristallen. Hinsichtlich dieser Adsorptionswirkung und der Kontinuität des Ammoniakabbaues verhält sich also das Hydrat aus Glas wie ein sehr feinteiliges Metakieselhydrat. Es liegen zurzeit keine sachlichen Gründe vor, die Formel dieses Hydrates auf 6SiO_2 zu beziehen, wie es um des übersichtlichen Vergleiches willen geschah; was über sein Verhalten bisher bekannt ist, wird durch die Formel $3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und die des Substitutionsproduktes $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ dargestellt.

Dikieselhydrat aus Glas. Natriumdisilicat läßt sich viel leichter amorph erhalten, als Metasilicat. Kristallisiertes Natriumdisilicat wurde gepulvert und geschmolzen. Die Schmelze bleibt

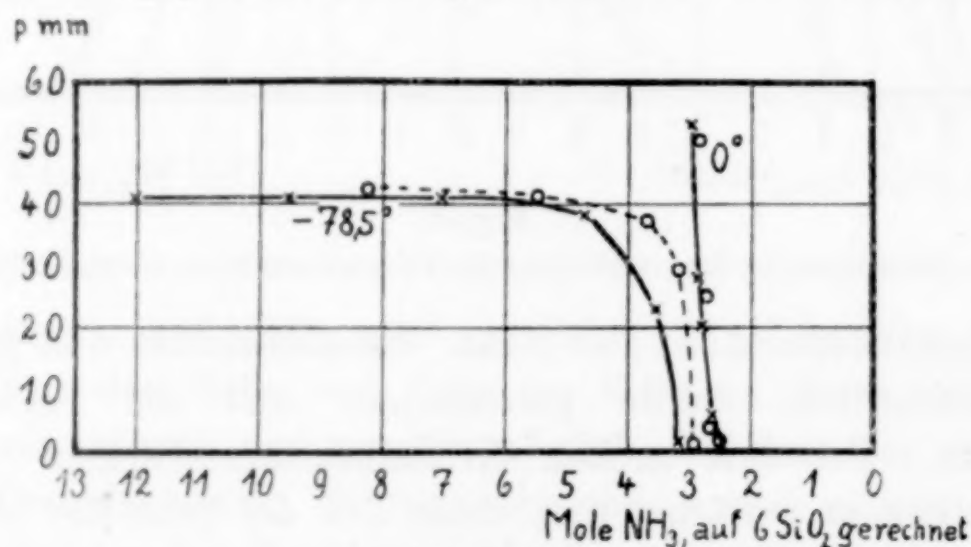


Fig. 5.

Dikieselhydrat, x aus Disilicatglas, o aus krist. Disilicat.

beim Erstarren vollkommen glasig. Auffällig ist die sehr geringe Umsetzungsgeschwindigkeit des gebeutelten Glaspulvers mit Schwefelsäure. Man brauchte über 2 Wochen, bis alles zersetzt war, während sonst die Säure-Einwirkung in wenigen Stunden beendet ist.

¹⁾ W. BILTZ, Z. Elektrochem. 33 (1927), 492.

Im Aussehen unterscheidet sich das Hydrat vom Dikieselhydrat durch das Fehlen kristalliner Struktur; auch war es nicht möglich, ein Röntgenbild zu erhalten. Indessen ist die Zusammensetzung die gleiche, wie beim Dikieselhydrat aus Kristallen: $6\text{SiO}_2 \cdot 3,08 \text{H}_2\text{O} \cdot 2,25 \text{NH}_3$; das maximale Ammoniaklagerungsprodukt entsprach der Formel $6\text{SiO}_2 \cdot 3,08 \text{H}_2\text{O} \cdot 3,13 \text{NH}_3$. Die Abbaukurve des Ammoniaks (Fig. 5) unterscheidet sich bei 0° gar nicht von der des Dikieselhydratammins aus Kristallen, bei $-78,5^\circ$ nur durch die Auswirkung eines etwas größeren Adsorptionsvermögens. Beim Metakieselhydrat aus Glas waren die Abbaustufen beim Entzug von Ammoniak fortgefallen; beim Dikieselhydrat aus Glas fehlen gegenüber dem Präparat aus Kristallen die Abbaustufen beim Wasserabbau. Man begnügte sich damit, dies im isobaren Abbau festzustellen. Wie Fig. 1 in der unteren Kurve zeigt, verläuft die

Tabelle 2.

A. Kieselhydrate aus Kristallen	B. Kieselhydrate aus Gläsern	
	Erhalten gebliebene Kennzeichen	Neue Kennzeichen
Metakieselhydrat	Metakieselhydrat	
1. Pulvrig, gut absetzb.; kein Gel.	1. Pulvrig, gut absetzb.; kein Gel.	—
2. Wassergehalt nach d. NH_3 -Extraktion: $2\text{H}_2\text{O}$ auf 6SiO_2 .	2. Wassergehalt nach d. NH_3 -Extraktion: $2\text{H}_2\text{O}$ auf 6SiO_2 .	—
3. Maximaler NH_3 -Gehalt: 4NH_3 auf 6SiO_2 .	3. Maximaler NH_3 -Gehalt 4NH_3 auf 6SiO_2 .	—
4. Stufenweiser Abbau der 4NH_3 .	—	4. Kontinuierlicher Abbau des NH_3 ; Bindungsfestigkeit etwa wie bei A.
5. Mindestmolekulargröße $6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	—	5. Mindestmolekulargröße $3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
Dikieselhydrat	Dikieselhydrat	
1. Wassergehalt nach d. NH_3 -Extraktion $3\text{H}_2\text{O}$ auf 6SiO_2 .	1. Wassergehalt nach der NH_3 -Extraktion $3\text{H}_2\text{O}$ auf 6SiO_2 .	—
2. Maximaler NH_3 -Gehalt 3NH_3 auf 6SiO_2 .	2. Maximaler NH_3 -Gehalt 3NH_3 auf 6SiO_2 .	—
3. Ammoniakabbau zeolithisch.	3. Ammoniakabbau zeolithisch.	—
4. Wasserabbau in Stufen	—	4. Wasserabbau kontinuierlich.
5. Kristallin; Röntgenbild.	—	5. Kein Röntgenbild; Pulvrig, kein Gel.
6. Mindestmolekulargröße $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	—	6. Mindestmolekulargröße $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Wasserabgabe kontinuierlich. Das Verhalten des Stoffes kann also durch die vereinfachte Formel $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das des Ammoniakates durch die Formel $[2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{NH}_3$ dargestellt werden. Die Übersicht über die Hauptkennzeichen der Kieselhydrate aus Kristallen und aus Gläsern gibt die vorstehende Zusammenstellung.

Hiernach kann kein Zweifel sein, daß auch aus unterkühlten Schmelzen definierter Natriumsilicate bestimmte Kieselhydrate als chemische Verbindungen gewonnen werden können, die den Kieselhydraten aus den entsprechenden Kristallen sehr ähnlich sind und die sich physikalisch von ihnen im wesentlichen nur durch ihre Feinteiligkeit unterscheiden; ihr chemisches Verhalten, soweit es bekannt ist, läßt sich auf eine niedrigere Mindestmolekularformel bringen. Wie insbesondere im Hinblick auf die gleich zu erörternden Eigenschaften der Gele hervorzuheben ist, tritt bei diesen als chemische Verbindungen gekennzeichneten Stoffen oftmals eine bemerkenswerte Zeitbeständigkeit zutage. Die Aufnahme der Wasserabbau-Isothermen bei 111° erforderte 3 Wochen; trotzdem degenerierte das Präparat nur in geringem Maße zu dem absolut stabilen System Quarz/Wasser. Die Zerlegung des glasigen Disilicats durch Säure brauchte über 2 Wochen; trotzdem blieb das Dikieselhydrat von der charakteristischen Zusammensetzung und Additionsfähigkeit erhalten.

III. Kieselgele.

Folgende Gele wurden untersucht:

Gel 1 aus Metasilicat.¹⁾ Kristallisiertes Natriummetasilicat wurde bei Zimmertemperatur in Wasser gelöst; die Lösung enthielt in 100 cm^3 3 g SiO_2 ; sie wurde mit starker Salzsäure neutralisiert und erstarrte im Laufe von 6 Stunden zu einem Gel.

Gel 2 aus Disilicat.¹⁾ Kristallisiertes Natriumdisilicat wurde bei 50° in Wasser gelöst; 100 cm^3 der Lösung enthielten 3,3 g SiO_2 . Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung wurde neutralisiert und erstarrte sofort zu einem Gel.

Gel 3 aus technischem Wasserglas. Über dieses nach ZSIGMONDY-ANDERSON dargestellte Gel wurde bereits im vorigen Jahre auf der Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft berichtet.

¹⁾ R. SCHWARZ und H. RICHTER, *Ber.* 60 (1927), 2265 haben bereits diese Gele dargestellt und nach dem Acetonverfahren untersucht.

Gel 4 aus SiCl_4 . Im Anschluß an R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER¹⁾ wurde nach dem Verfahren von E. EBLER und M. FELLNER ein mit SiCl_4 -Dämpfen beladener Luftstrom in eisgekühltes Wasser geleitet und so ein klares Kieselsol erhalten, aus dem man das Gel mit Hilfe von Ammoniak und Ammoniumchlorid ausfällte, doch so, daß auch hierbei die Temperatur 0° nicht überschritt.

Die Gele 1—3 wurden unter Zuhilfenahme von Membranfiltern sorgfältig mit Wasser ausgewaschen; beim Gel 4 war ein vollständiges Auswaschen nicht nötig, weil die letzten Reste von Ammoniumchlorid ohnehin bei der folgenden Extraktion mit verflüssigtem Ammoniak weggelöst wurden. Man sättigte die Gele zunächst mit Ammoniakgas, wobei die Temperatur so tief gehalten wurde, wie es möglich war, ohne daß das Gelwasser dabei zu Eis erstarrte. Das Entfernen der gesättigten Ammoniaklösung und das weitere Extrahieren mit verflüssigtem Ammoniak erfolgte in unserem Extraktionsgeräte, bis kein Wasser mehr an das Extraktionsmittel abgegeben wurde. Man füllte dann eine Probe des kalten, mit verflüssigtem Ammoniak durchtränkten Geles in das Reaktionsgefäß eines Tensieudiometers und nahm den Abbau vor. Die Bodenkörper-Zusammensetzungen der Abbauproben wurden auf Grund der Schlußanalysen errechnet. Proben der Gele 3 und 4 ließ man unter Wasser 6—8 Wochen altern und untersuchte sie dann ebenso. Sämtliche Ammoniakabbaukurven zeigen den Typus einer Adsorptionskurve. Als Beispiel sei in Fig. 6 die des ZSIGMONDY-ANDERSON'schen Geles für $-78,5^\circ$ und 0° wiedergegeben. Die Angaben zur Charakterisierung der frischen Gele finden sich in Tabelle 3, die für gealterte in Tabelle 4. Zur Kennzeichnung des

Tabelle 3.

Nr. des Gels	Ausgangspräparat	Frische Gele; Zimmertemperatur- präparate Mole H_2O Mole NH_3 auf 6 SiO_2		Adsorpt.-Vermögen von 6 SiO_2 ; in Molen NH_3 bei $t = -78,5^\circ$	
				$p = 30$	$p = 1 \text{ mm}$
1	6 $\text{SiO}_2 \cdot 6 \text{Na}_2\text{O}$	1,46	1,36	10,5	2,7
2	6 $\text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$	1,37	1,31	17	2,9
3	6 $\text{SiO}_2 \cdot 1,85 \text{Na}_2\text{O}$	1,50	1,43	21	4
4	SiO_2 -Sol	2,13	1,99	21	6

¹⁾ Ber. 58 (1925), 2463.

Adsorptionsvermögens ist unter Verzicht auf die vollständige Wiedergabe der Kurven angegeben, wieviel Mole Ammoniak von je 6 Mol SiO_2 bei $-78,5^\circ$ und bei den Vergleichsdrucken 30 mm und 1 mm adsorbiert bleiben.

Tabelle 4.

Ausgangspräparat	Alter	Zimmertemperaturpräparate		Adsorptionsvermögen von 6 SiO_2 $t = -78,5^\circ$ $p = 30$ mm
		Mole H_2O auf 6 SiO_2	Mole NH_3 auf 6 SiO_2	
6 $\text{SiO}_2 \cdot 1,85 \text{ Na}_2\text{O}$. .	frisch	1,50	1,43	21
6 $\text{SiO}_2 \cdot 1,85 \text{ Na}_2\text{O}$. .	6 Wochen	1,29	1,32	—
SiO_2 -Sol	frisch	2,13	1,99	21
SiO_2 -Sol	6 Wochen	1,42	1,15	9,5

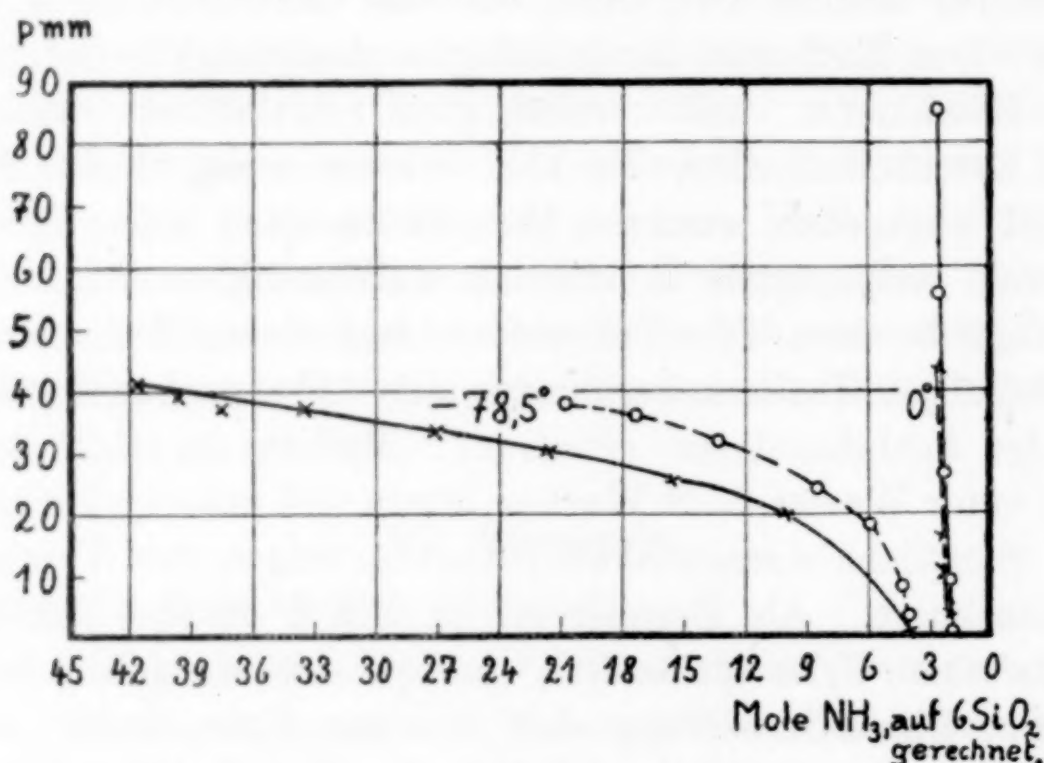


Fig. 6.

SiO_2 -Gel nach ZSIGMONDY-ANDERSON. \times 1. Abbau, \circ 2. Abbau, nach Wiederaufbau.

Wie man sieht, entspricht der Wassergehalt, den die Ammoniakextraktionen in den Präparaten zurückließen, keinen stöchiometrischen Zahlen. Bei den Gelen aus Natriumsilicatlösungen ist er nicht sehr verschieden; nur das bei 50° gelöste Natriumsilicat gab ein Gel, das merklich weniger Wasser enthielt. Dagegen hält das äußerst feinteilige Gel aus dem Hydrosol beträchtlich mehr Wasser fest. Der bei Zimmertemperatur zurückgebliebene Ammoniakgehalt geht dem Wassergehalt symbat und auch das Adsorptionsvermögen äußert sich ähnlich. Dem Umstande, daß der Ammoniakgehalt der Zimmertemperaturpräparate dem Wassergehalte manchmal äquivalent

erscheint, wird vielleicht weniger Bedeutung beizumessen sein; denn dieser Ammoniakgehalt ist im Gegensatze zum Wassergehalte durch die Zufälligkeit der Temperatur und des Druckes bedingt. Vergleicht man den Befund mit der Sicherheit und Genauigkeit, mit welcher sich bei den vorher beschriebenen Präparaten nach der Ammoniakextraktion der jeweils charakteristische, stöchiometrische Wassergehalt des zuständigen Hydrates einstellte, so wird der Unterschied zwischen Hydrogel und Hydrat sehr deutlich. Insbesondere trifft bei den Hydrogelen kein einziges unserer Kriterien für Dikieselhydrat zu. Das ist auffällig, weil nach R. SCHWARZ und H. RICHTER¹⁾ beim Behandeln der Gele 1 und 2 mit Aceton ein Wassergehalt zurückbleibt, wie ihn das Dikieselhydrat besitzt. Eine hiesige Wiederholung der Versuche dieser Autoren mit einem Gel aus Natriumdisilicat hatte kein anderes Ergebnis: die Formel $6\text{SiO}_2 \cdot 3,16\text{H}_2\text{O}$ deckt sich ziemlich genau mit den Erfahrungen von SCHWARZ und RICHTER. Wir wollen daher die Möglichkeit, daß in den Hydrogelen sehr lockere Hydrate vorliegen, nicht in Abrede stellen, zumal verflüssigtes Ammoniak ein stärkeres Dehydratationsmittel ist als Aceton; aber das weitaus Bestimmendere für ihr Verhalten sind rein kolloidchemische Einflüsse. Erstens ließe sich die gegenüber Gel 4 verminderte Fähigkeit zur Wasseraufnahme und zur Adsorption von Ammoniak mit der koagulierenden Wirkung des Kochsalzes in Zusammenhang bringen, das bei der Ausfällung der Gele 1 bis 3 zugegen war. Zweitens zeigt das Gel 3 (vgl. Fig. 6), nachdem es dem Ammoniakabbau bei einer Temperatur bis zu $+20^\circ$ unterworfen gewesen war, beim abermaligen Überlagern ein verringertes Adsorptionsvermögen; das Hydrogel ist entartet. Das dritte und entscheidende Merkmal ist die Alterung der Hydrogele unter Wasser bei Zimmertemperatur. Wie Tabelle 4 zeigt, gehen Wassergehalt, Ammoniakgehalt und Adsorptionsvermögen beim Altern z. T. bis auf die Hälfte zurück. Das ist ungemein charakteristisch für Hydrogele; aber die nicht gelartigen Hydrate hatten sich in ihrem Verhalten mehrfach als weitgehend unabhängig von ihrem Alter erwiesen.

Wir können die obwaltenden Unterschiede vielleicht auf folgende Formulierung bringen:

Aus Lösungen von Natriumsilicaten werden Kieselhydrogele erhalten; diese bestehen aus Primärteilchen, die viel-

¹⁾ R. SCHWARZ und H. RICHTER, *Ber.* 60 (1927), 2267.

leicht echte Hydrate sind; aber die Indizien hierfür sind nur schwach; weil einerseits die Bindung der Primärteilchen zu Sekundärteilchen sehr locker ist und deshalb Adsorption und Quellung überwiegen, andererseits die Bindungsfestigkeit etwaigen echten Hydratwassers durch die Kleinheit der Primärteilchen benachteiligt wird.

Aus glasigen Natriumsilicaten werden Kieselhydrate als amorphe Pulver erhalten; die Primärteilchen bestehen zweifellos aus echten Hydraten; Adsorptionerscheinungen treten nur untergeordnet auf und Quellung fehlt ganz; anscheinend sind also die Primärteilchen sehr dicht zu Sekundärteilchen zusammengetreten; wir haben eine „Aggregation“, aber keine geordnete Struktur. Wegen der Feinheit der Primärteilchen erfolgt die Abgabe von Ammoniak kontinuierlich.

Aus kristallisierten Natriumsilicaten werden kristallisierte Kieselhydrate erhalten. Adsorption fehlt fast völlig. Die Wasserabgabe und die Abgabe substituierenden Ammoniaks erfolgen stufenweise.

IV. Dikieselhydrat aus Heulandit.

Die Bearbeitung der Frage nach der Herstellbarkeit bestimmter Kieselhydrate aus Mineralien schien nunmehr hinreichend vorbereitet. Der von uns vorerst als Beispiel gewählte Heulandit vom Berufjord besaß folgende Zusammensetzung:

	%	Mole
SiO ₂	59,10	6,00
Al ₂ O ₃	16,64	0,995
CaO	7,66	0,833
Na ₂ O	0,89	0,088
H ₂ O	16,09	5,45
	100,38	

Eine erste Probe (I) des feingepulverten und gebeutelten Minerals wurde 4 Tage lang unter öfterem Umrühren der Einwirkung 30%iger Salzsäure überlassen. Das aus einer Einwage von 0,6599 g des extrahierten Kieselhydrates abgeschiedene Siliciumdioxid hinterließ nach dem Abrauchen mit Flußsäure noch 2,9 mg Al₂O₃: die Zersetzung des Minerals war also noch nicht ganz vollständig gewesen. Man kann aber rechnerisch leicht eine Korrektur anbringen, weil Kalk und Natron aus dem Minerale leicht fortgelöst werden, es sich bei dem Unzersetzten also wohl nur um einen Aluminium-Kieselsäurerest, Al₂O₃ · 6 SiO₂, handeln kann. Auf eine zweite Probe (II) wirkte 30%ige Salzsäure 12 Tage lang ein; man erneuerte einige Male

die Säure und rührte das Gemisch zeitweise mittels einer Turbine. Der Abrauchrückstand der bei der Analyse erhaltenen Kieselsäure betrug nunmehr nur noch 0,4 mg.

Die Eigenschaften des extrahierten Kieselhydrates sind in folgender Zusammenstellung und in den Figg. 7 und 2 mit den Eigenschaften des Dikieselhydrats aus kristallisiertem Natriumdisilicat verglichen.

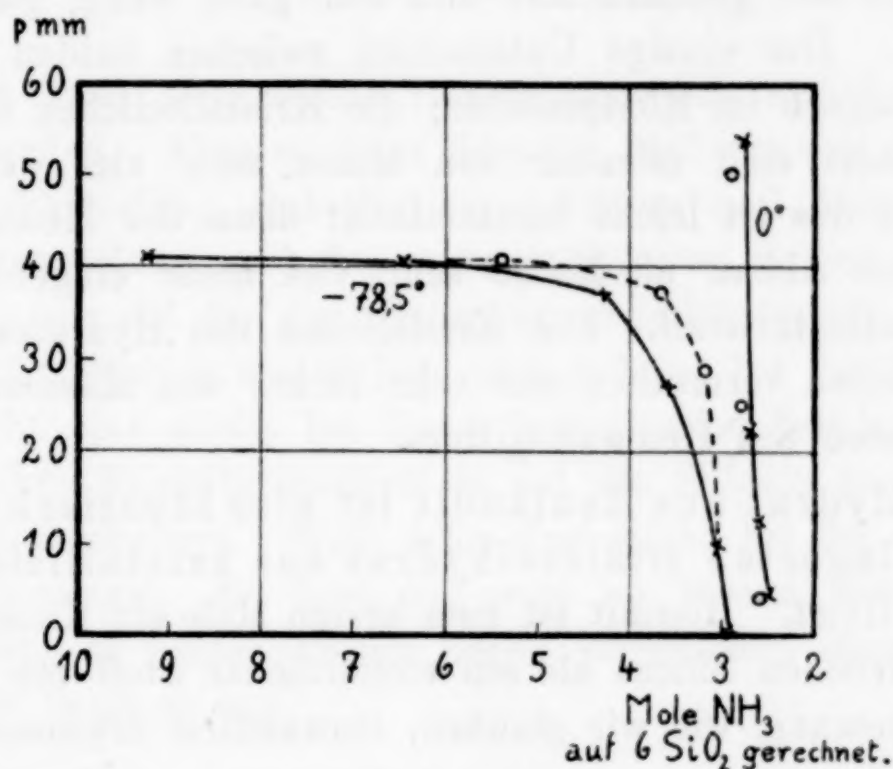


Fig. 7.

x Kieselhydrat aus Heulandit, o Dikieselhydrat aus Natrium-disilicat.

	Dikieselhydrat aus Natriumdisilicat.	Kieselhydrat aus Heulandit. ¹⁾
1. Zusammensetzung des Zimmertemperaturpräparat. nach der NH ₃ -Extraktion.	6 SiO ₂ · 2,98 H ₂ O · 2,21 NH ₃	6 SiO ₂ · 2,94 H ₂ O · 2,28 NH ₃ (I) 6 SiO ₂ · 2,92 H ₂ O · 2,21 NH ₃ (II)
2. Maximales Ammoniaklagerungsprodukt.	6 SiO ₂ · 2,98 HO ₂ · 2,97 NH ₃	6 SiO ₂ · 2,94 H ₂ O · 2,90 NH ₃ (I) 6 SiO ₂ · 2,92 H ₂ O · 2,96 NH ₃ (II)
3. Erscheinungsform.	Seidig glänzende, ziemlich große Kriställchen.	Seidig glänzende, sehr kleine Kriställchen.
4. Röntgenbild.	Deutliche Interferenzen	Keine oder nur sehr schwache Interferenzen; „amorpher Ring“.

Die Ammoniakabgabe aus dem Dikieselhydratammin verlief kontinuierlich; wie Fig. 7 zeigt, ist dasselbe beim Kieselhydrat aus Heulandit der Fall, und zwar decken sich die bei 0° aufgenommenen

¹⁾ Probe I wegen des Unzersetzten korrigiert.

Abbaukurven fast völlig. Ein Überschuß an Ammoniak wird von dem Hydrat aus Heulandit etwas fester gebunden, als von dem aus Natriumdisilicat.

Der isotherme Wasserabbau bei 111° verlief bei dem Dikieselhydrat aus Natriumsilicat stufenweise. In die Fig. 2 ist die Zersetzungskurve für das Hydrat aus Heulandit eingezeichnet. Die Kurven sind der gleichen Art und nur ganz wenig gegeneinander verschoben. Der einzige Unterschied zwischen beiden Präparaten besteht demnach im Röntgenbilde; die Kristallteilchen des Hydrats aus Heulandit sind offenbar von Masse sehr viel weniger dicht besetzt und das ist leicht verständlich; denn der Heulanditkristall hat bei dem Abbau an Masse sehr viel mehr eingebüßt als der Natriumdisilicatkristall. Die Kriställchen des Hydrates aus Heulandit bestehen vermutlich aus sehr locker von Massenteilchen besetzten Resten des Heulanditgitters.

Das Hydrat aus Heulandit ist also identisch mit einem locker gelagerten Dikieselhydrat aus kristallisiertem Natriumdisilicat. Hiermit ist zum ersten Male ein Kieselhydrat aus einem natürlichen Silicat als ein einheitlicher Stoff von bestimmter Zusammensetzung, wie wir glauben, einwandfrei erwiesen.

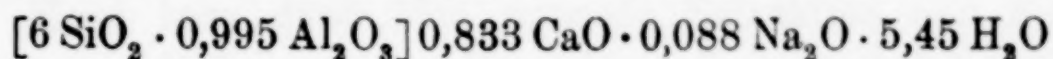
In TSCHERMAK's Institut hat S. HILLEBRAND¹⁾ die Geschwindigkeit bestimmt, mit der ein Präparat aus Heulandit eintrocknet und für das Hydrat die Formel $6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufgestellt. Mit unserer Formel $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ läßt sich das nicht recht vereinigen. Wohl aber deutet eine Tensionskurve, die TSCHERMAK später²⁾ veröffentlichte, dahin, daß beim Trocknen gegen die Gasphase die Zusammensetzung des Heulandits sich unserer Formel annähert.

Darf man annehmen, daß eine Wesensverwandtschaft zwischen dem Heulandit und dem aus ihm gewonnenen Kieselhydrat besteht, oder ist die Zusammensetzung des Hydrates unabhängig vom Ausgangsmaterial? Die Erfahrungen an Natriumsilicaten erweisen mit Bestimmtheit die engste Zugehörigkeit dieser Hydrate zu den Silicaten. Abweichungen von der Zusammensetzung der Silicat-kristalle machen sich, wie früher gezeigt wurde, in der Art der aus ihnen erhaltenen Hydrate entscheidend geltend. Im Heulandit ist das leicht bewegliche Zeolithwasser gewiß ohne besonderen Einfluß auf das Zersetzungsprodukt. Das Calcium und Natrium unterliegt

¹⁾ S. HILLEBRAND, *Wien. Akad. Ber. I*, 115 (1906), 716.

²⁾ G. TSCHERMAK, *Z. anorg. Chem.* 66 (1910), 204.

dem permutitischen Austausch. Als nicht wandelbarer Bestandteil bleibt der durch den Klammerausdruck der Formel



bezeichnete Stoff.

Das Kieselhydrat aus Heulandit $6 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erscheint somit als das Produkt einer Substitution der Tonerde durch die äquivalente Wassermenge unter Fortlösung aller lockeren Bestandteile des Minerals.

Vorerst kann über solche Beziehungen nur mit Vorbehalt gesprochen werden. Aber es wäre denkbar, daß das von uns benutzte Verfahren: Verseifung, Substitution, Addition und Abbau bei vorsichtiger Verwendung auch bei anderen Silicaten Reihen von Abbau-derivaten liefert, die für die Mineralien charakteristisch sind.

Die Silicatchemie macht hier eine Anleihe bei der Kohlenstoffchemie; nicht eine solche bei ihrem begrifflichen Inhalte; denn die Versuche, ihre Konstitutionsformeln auf die Silicate zu übertragen, sind vorerst gescheitert. Wohl aber eine solche bei der organischen Experimentierkunst. Es liegt das wohl im Wesen der Sache begründet; denn in beiden Fällen liegen verwickelte, aber nicht absolut stabile Systeme vor.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1928.

Zur Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren.

Von WILHELM BILTZ und GUSTAV ADOLF LEHRER.¹⁾

Mit einem röntgenographischen Abschnitte

VON KARL MEISEL.

Mit 8 Figuren im Text.

I. Herstellung und Verhalten der Extraktionspräparate.

Zur Untersuchung gelangten die nach WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern²⁾ hergestellten Tonerdehydrate A , B , C_α , C_β , C_γ und das „Metahydroxyd“; ferner der BONSDORFF'sche Hydrargillit³⁾, der nach BÖHM dargestellte Bauxit⁴⁾, ein „topochemisches Gel“ nach KOHLSCHÜTTER⁵⁾ und das Tonerdehydrat nach PANCHANAN NEOGI und ANIL KRISHNA MITRA⁶⁾, das wir im folgenden als „indisches Tonerdehydrat“ bezeichnen wollen.

Bei der Verwendung des üblichen Gerätes⁷⁾ zur Extraktion dieser Präparate mit verflüssigtem Ammoniak stießen wir nur bei solchen von besonders ausgeprägt gelartiger Beschaffenheit, namentlich bei C_α , auf Schwierigkeiten. Das Gel verstopfte die Glasfritte derart, daß der Eigendruck des Ammoniaks eher den Verschlußstopfen herauszuschleudern, als die Flüssigkeit durch die Gelschicht und das Frittenfilter zu pressen vermochte. In solchen Fällen leitete man bei geöffnetem Gerät durch das unter der Fritte mündende Rohr gasförmiges Ammoniak von unten zu dem Gel über der Fritte und verdichtete es dort durch die Kältemischung aus Kohlensäureschnee; der Gasstrom sorgte dafür, daß das Gel in dem verflüssigten Ammoniak gut verteilt und locker blieb. Man goß das wasser-

¹⁾ Über Versuchseinzelheiten vgl. G. A. LEHRER, Diplomarbeit, Hannover, 1928.

²⁾ R. WILLSTÄTTER u. H. KRAUT, *Ber.* **56** (1923), 149, 1117; **57** (1924), 58, 1082; R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. O. ERBACHER, *Ber.* **58** (1925), 2448.

³⁾ P. A. V. BONSDORFF, *Ann.* **27** (1833), 275.

⁴⁾ J. BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 207.

⁵⁾ Vgl. bei W. OSTWALD u. H. SCHMIDT, *Kolloid-Ztschr.* **43** (1927), 278.

⁶⁾ PANCHANAN NEOGI u. ANIL KRISHNA MITRA, *Journ. Chem. Soc.* **1927**, S. 1222.

⁷⁾ Abgebildet und beschrieben: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 358.

haltige Ammoniak ab und wiederholte das Verfahren 5—6 mal, wodurch dem Präparate bereits die Hauptmenge Wassers entzogen wurde. Meist kam dann eine normale Extraktion und Filtration zustande; nur ließ man der Vorsicht halber zunächst noch den Verschußstopfen des Filterrohres weg. Bei dem am schwersten zu extrahierenden C_a -Präparat blieb nichts anderes übrig, als nach 6 maligem Auswaschen unter Abdekantieren des verflüssigten Ammoniaks zunächst die Gelstruktur zu zerstören, indem man das Präparat einer Erwärmung auf 0° überließ, wobei die Hauptmenge des Ammoniaks abdunstete. Nachdem hierdurch das Hydrat krümelig und fast trocken geworden war, ging die weitere Extraktion anstandslos vonstatten. Daß diese Vorbehandlung nichts geschadet hat, bewies der Erfolg.

Zur Herstellung der zur Analyse geeigneten „Zimmertemperaturpräparate“ entfernte man aus dem fertigen Extraktionsrückstande das überschüssige Ammoniak durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe und setzte dann, wenn das Präparat auf der Fritte grobpulvrig und äußerlich trocken erschien, das Evakuieren mit einer Gaedepumpe fort, bis seine Ammoniak-tension nur noch wenige Millimeter betrug. Die Probe enthielt nun das bei der Extraktion zurückgebliebene Wasser noch vollständig, aber eine Ammoniakmenge, die von den zufälligen Zimmertemperaturbedingungen abhing. Auf diese Präparate beziehen sich unsere Analysen.

Um die Ammoniakmenge, die für die Stoffe charakteristisch ist, zu ermitteln, bediente man sich des üblichen tensieudiometrischen Verfahrens und stellte fest, ob und welche Ammoniakate gebildet werden, ob nur Adsorption von Ammoniak eintritt, oder ob der Stoff überhaupt gegenüber Ammoniak indifferent ist.

Mehrfach haben wir unsere Präparate auch mit Aceton getrocknet. Wir benutzten dazu unser Extraktionsgerät in ähnlicher Weise, wie für Ammoniak, jedoch ohne das Aceton jedesmal zurückzudestillieren. Man kommt trotzdem dabei mit insgesamt sehr wenig, etwa $400\text{--}500\text{ cm}^3$ Aceton auf 4—6 g Trockensubstanz aus, braucht aber mehr Zeit, als nach dem Verfahren von WILLSTÄTTER und erzielt nicht immer den gleich hohen Trocknungsgrad. Indessen kam es hier nicht so sehr auf eine, ohnehin außer Zweifel stehende Reproduzierbarkeit der WILLSTÄTTER'schen Versuche an, als vielmehr auf eine Reproduzierbarkeit der WILLSTÄTTER'schen Ergebnisse mit dem neuen Ammoniakverfahren.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 und den folgenden Erläuterungen gegeben.

Tabelle 1.

Nr.	Präparat	Herstellung	Analysenergebnis an dem Zimmer- temperaturpräparat	Verhalten gegen NH ₃ laut Tensions- analyse
1	Metahydroxyd AlO·OH nach WILLSTÄTTER	Aus C _α durch etwa 10stünd. Trocknen bei 210—240° im Luftstrom	Al ₂ O ₃ ·1,00 H ₂ O; nach NH ₃ -Extrakt. ebenso	Chemische Bindung von 1,9 NH ₃ , vgl. Fig. 1
2	Tonerdehydrat A nach WILLSTÄTTER	a) Aceton-trocken. Fällung in Siedehitze mit 10-fachem NH ₃ - Überschuß. 48 Std. gekocht b) NH ₃ -trocken. Wie bei a)	Al ₂ O ₃ ·1,71 H ₂ O; WILLSTÄTTER fand Al ₂ O ₃ ·1,5 H ₂ O Al ₂ O ₃ ·1,49 H ₂ O· 0,09 NH ₃	— Chemische Bindung von 2,5 NH ₃ , vgl. Fig. 2
3	Tonerdehydrat B nach WILLSTÄTTER	a) Aceton-trocken. Fällung wie A; bei 55—60° 1/2 Std. di- geriert b) NH ₃ -trocken. Wie bei a)	Al ₂ O ₃ ·2,39 H ₂ O; WILLSTÄTTER fand 2 H ₂ O Al ₂ O ₃ ·1,98 H ₂ O· 0,24 NH ₃	— Chemische Bindung von 2,5 NH ₃ , vgl. Fig. 3
4	Tonerdehydrat C _α nach WILLSTÄTTER	a) Aceton-trocken. b) NH ₃ -trocken. Gefällt bei 55—60° mit der ber. Menge NH ₃ . Dauer der Herstellung 2 3/4 Std.	WILLSTÄTTER fand Al ₂ O ₃ ·3 H ₂ O Al ₂ O ₃ ·2,99 ₅ H ₂ O· 0,50 NH ₃ (frisch) Al ₂ O ₃ ·3,01 H ₂ O· 0,58 NH ₃ (frisch) Al ₂ O ₃ ·3,03 H ₂ O· 0,44 NH ₃ (16 Tage über CaCl ₂ gelagert)	— Chemische Bindung von 1 NH ₃ , vgl. Fig. 4 und 5
5	Tonerdehydrat C _β nach WILLSTÄTTER	a) Aceton-trocken. Wie C _α , nur längeres Auswaschen. 13 mal dekantiert b) NH ₃ -trocken. Wie bei a)	Al ₂ O ₃ ·2,55 H ₂ O; WILLSTÄTTER fand 2,50 H ₂ O Al ₂ O ₃ ·2,27 H ₂ O· 0,16 NH ₃	— Adsorptionskurve; bei p = 35 mm und t = - 78,5° sind etwa 2 Mol adsorb.
6	Tonerdehydrat C _γ nach WILLSTÄTTER	a) Aceton-trocken. Wie C _β , 4 1/2 Monate gealtert b) NH ₃ -trocken. Wie a), 2 Monate gealtert c) NH ₃ -trocken. Wie a), 4 1/2 Monate gealtert d) NH ₃ -trocken. Wie a), 2 Monate gealtert	Al ₂ O ₃ ·3,06 H ₂ O; WILLSTÄTTER fand 3 H ₂ O Al ₂ O ₃ ·2,98 H ₂ O· 0,06 NH ₃ Al ₂ O ₃ ·2,50 H ₂ O· 0,17 NH ₃ Al ₂ O ₃ ·2,81 H ₂ O· 0,18 NH ₃	— Adsorptionskurve; bei p = 35 mm und t = - 78,5° sind etwa 0,8 Mol adsorb. —

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Präparat	Herstellung	Analysenergebnis an dem Zimmer- temperaturpräparat	Verhalten gegen NH ₃ laut Tensions- analyse
7	Hydrargillit nach BONSDORFF	a) Aus konz. Alumi- natlösung in 8 Tag. kristallisiert. Exsic- cator-trocken	Al ₂ O ₃ · 3,06 H ₂ O	—
		b) Wie a), aber mit NH ₃ extrahiert	Zusammensetzung unverändert	Keine Einwirkung
8	Indisches Tonerde- hydrat	a) Durch Reduktion von Ba(NO ₃) ₂ mit Al-Amalgam	Al ₂ O ₃ · < 4,35 H ₂ O	—
		b) Dasselbe einige Stdn. mit NH ₃ ex- trahiert	Al ₂ O ₃ · 3,55 H ₂ O · 0,45 NH ₃	Adsorption; bei $p =$ 35 mm, $t = -78,5^\circ$ sind etwa 2,8 Mol adsorbiert. Andeu- tung eines Monam- mins, vgl. Fig. 6
9	Aluminium- hydroxyd nach Analysevorschr.	NH ₃ -trocken. Ge- fällt bei beginnen- dem Sieden aus HCl- saurer Lösung mit geringem NH ₃ -Über- schuß	Al ₂ O ₃ · 2,21 H ₂ O · 0,35 NH ₃	—
10	Topochemisches Gel nach KOHL- SCHÜTTER	a) Aceton-trocken. Zerlegung von Am- moniakalaun-Pulver i. 10%-iger NH ₃ -Lsg.	Al ₂ O ₃ · 2,88 H ₂ O	—
		b) NH ₃ -trocken. Wie a) dargestellt.	Al ₂ O ₃ · 2,04 H ₂ O · 0,26 NH ₃	Verbindung m. NH ₃ ; Gehalt zwischen 2,75 und 2,3 Mol; vielleicht auch ein Monammin, vgl. Fig. 7
11	Künstlicher Bauxit nach Бѳнм	a) Ausgangsstoff ein Gel von der Art des C _a . 6 Stdn. unter Wasser bei 16 Atm. im Autoklaven er- hitzt. Bei 100° ge- trocknet	Al ₂ O ₃ · 1,03 H ₂ O	—
		b) NH ₃ -trocken. Darstellung wie a).	Al ₂ O ₃ · 1,15 H ₂ O · 0,03 NH ₃	Adsorptionskurve; bei $p = 35$ mm und $t = -78,5^\circ$ sind et- wa 2,5 Mol adsorb.

Erläuterungen.

Zu Nr. 1. Der isotherme Abbau bei $-78,5^\circ$ (Fig. 1) erwies mit Sicherheit das Bestehen einer chemischen Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ sehr nahe kommt.

Eine kleine Hemmung der NH_3 -Tension ist ferner noch bei einer Bodenkörperkonzentration von 0,3 Mol NH_3 zu bemerken.

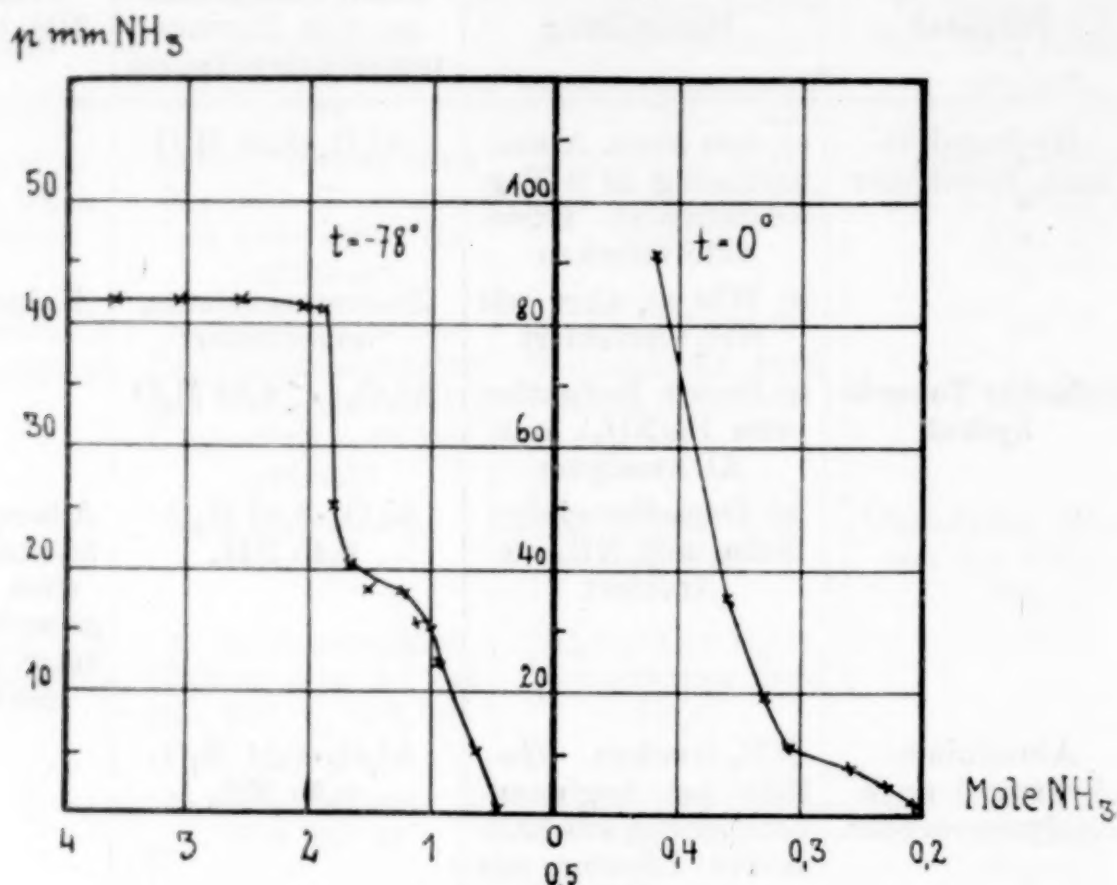


Fig. 1. Metahydroxyd.

Zu Nr. 2. Zur Darstellung der betreffenden Hydrate folgten wir hier, wie stets, den WILLSTÄTTER'schen Vorschriften, arbeiteten

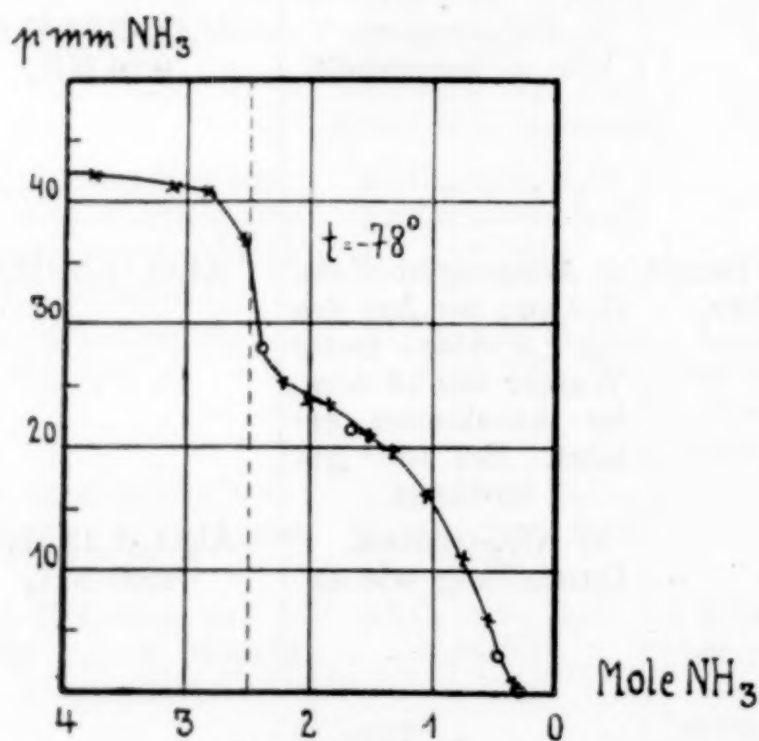


Fig. 2.

Tonerdehydrat A. (2 Versuchsreihen.)

aber immer in einem kleineren Maßstabe mit dem etwa dritten Teile der Einwagen. Zum Sammeln und Auswaschen bedienten wir

uns mit Vorteil schnell laufender Membranfilter nach ZSIGMONDY-BACHMANN. Die Acetonextraktion wurde erschöpfend, d. h. so lange fortgesetzt, bis der Wassergehalt nach abermaligem 3—4 tägigem Extrahieren konstant blieb. Indessen wurde der WILLSTÄTTER'sche Wert nicht völlig erreicht. Nach der Isothermen (Fig. 2) bindet dieses Hydrat 2,5 Mol NH_3 ; die Bindung ist etwas lockerer, als beim Metahydroxyd.

Zu Nr. 3. Hinsichtlich der Acetontrocknung gilt dasselbe wie bei 2. Der Ammoniakgehalt des Zimmertemperaturpräparates ist

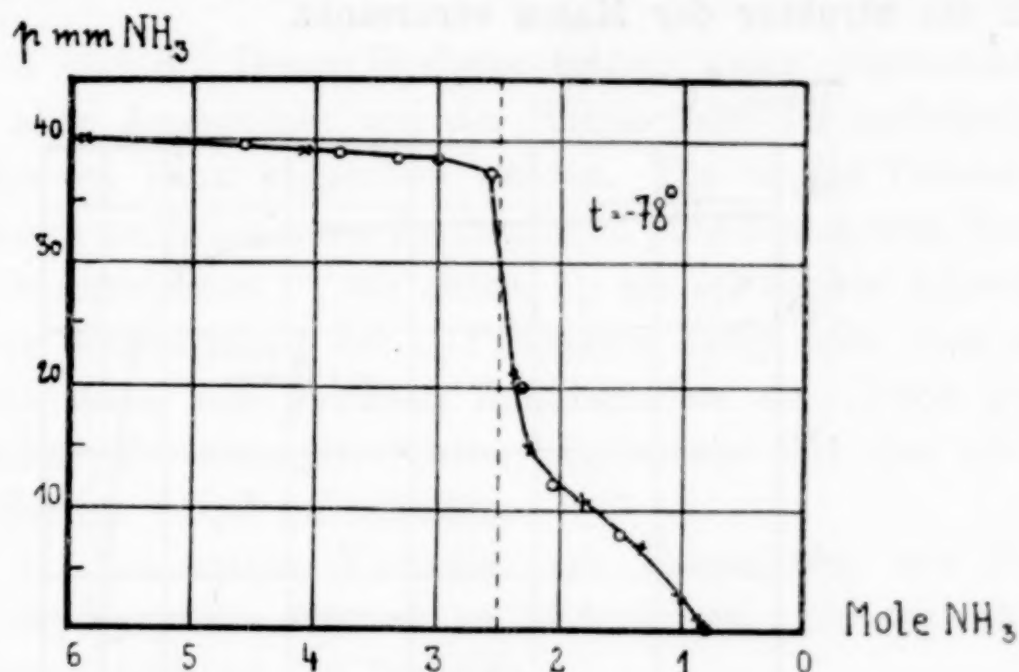


Fig. 3.
Tonerdehydrat B. (2 Versuchsreihen.)

gering. Bei $-78,5^\circ$ wurden, wie die Isotherme Fig. 3 mit großer Genauigkeit zeigt, 2,5 Mol NH_3 chemisch gebunden. Andeutungen für ein niederes Ammin fanden sich nicht.

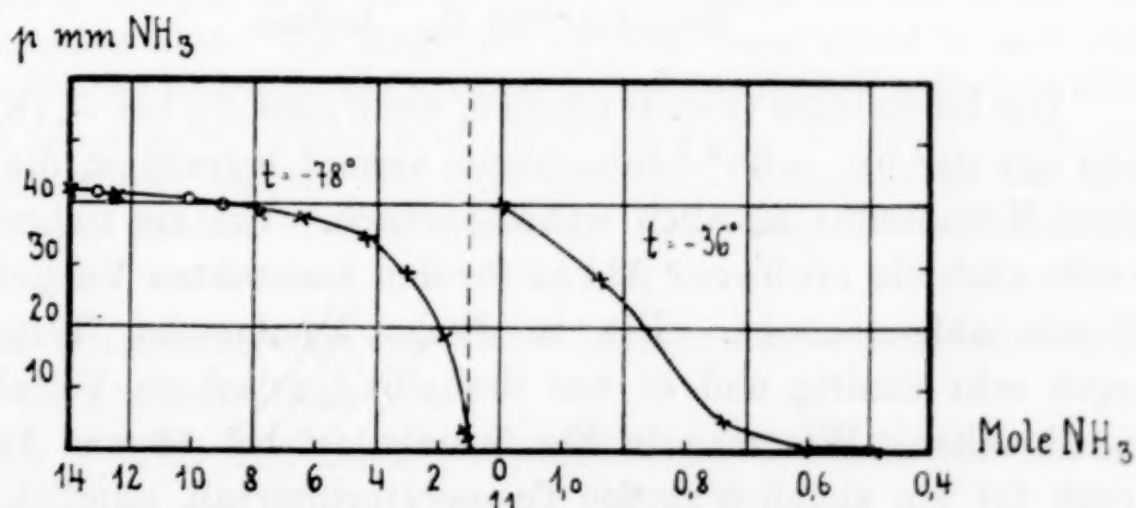


Fig. 4.
Tonerdehydrat C_a. (2 Versuchsreihen.)

Zu Nr. 4. Die Vorschrift WILLSTÄTTER's verlangt bei der Herstellung und beim Waschen der C_a-Präparate möglichst schnelles

Arbeiten. Auch ohne Zentrifuge gelang es mit Hilfe von Membranfiltern, die Gesamtarbeit in $2\frac{3}{4}$ Stunden zu erledigen. Bei der Ammoniakextraktion machte sich eine Erscheinung geltend, die gelegentlich auch bei anderen sehr feinteiligen Gelen, wie bei den Orthokieselhydratpräparaten (vgl. die hier vorangehende Abhandlung) aufgefallen war; die vom flüssigen Ammoniak durchtränkte Gelmasse erschien blau bis blaugrau, dergestalt, daß wir veranlaßt wurden, uns von der Abwesenheit von Kupfer in den Präparaten zu überzeugen. Die optische Erscheinung ist danach gewiß nicht durch Kupfer¹⁾, sondern durch die Struktur der Masse verursacht.

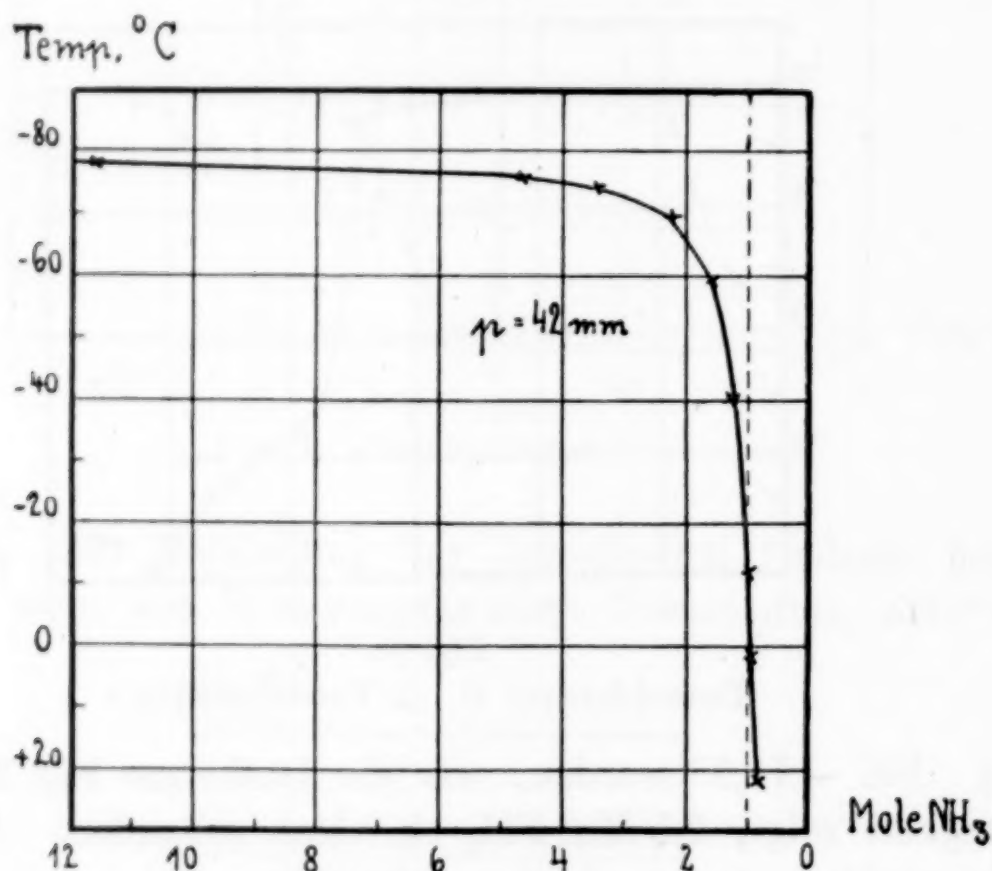


Fig. 5.
Tonerdehydrat C_{α} . Isobare.

Die Isothermen (Fig. 4) machen, wenn man die bei $-78,5^{\circ}$ erhaltene mit der bei -36° beobachteten vereint betrachtet, die Existenz eines Monammins ziemlich wahrscheinlich. Um sie sicherzustellen, wurde auch ein isobarischer Abbau für den konstanten Vergleichsdruck 42 mm aufgenommen. Die in Frage kommenden Temperaturen liegen sehr niedrig und es war deshalb das isobare Verfahren hier unbedenklich. Wie man in Fig. 5 sieht, ist bei 42 mm Ammoniakdruck für ein ziemlich großes Temperaturintervall, nämlich zwischen

¹⁾ Die Orthokieselhydrate enthielten Platin, das aus dem zur Herstellung des Lithiumorthosilicats benutzten Tiegel stammte; doch ist hierauf die Erscheinung gewiß nur insoweit zurückzuführen, als der Farbton nicht blaugrau, sondern blaugrün war.

– 25° und + 12° die Bodenkörperkonzentration an Ammoniak sehr nahe 1 Mol. Das Bestehen der Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{NH}_3$ ist damit erwiesen.

Die bekannten Unterschiede im Verhalten der Präparate der C-Reihe von den A- und B-Präparaten wurden hier noch um Einiges vermehrt. Es darf vielleicht besonders betont werden, daß hinsichtlich der Herstellung wohl der entscheidende Unterschied der Ammoniakbetrag bei der Fällung des Niederschlages ist: bei den C-Präparaten wird die gerade nötige Menge verwendet; bei A und B das Zehnfache davon.

Zu Nr. 5 und 6. Diese Hydrate bilden keine Ammoniakate, adsorbieren aber Ammoniak; von der Wiedergabe der vollständigen Adsorptionskurven kann abgesehen werden. Die in der Tabelle angegebenen, unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommenen Mengen Ammoniaks kennzeichnen C_β als gutes, C_γ als schwaches Adsorbens für NH_3 . Der Wassergehalt der C_γ -Präparate hängt sehr vom Alter und vielleicht auch von gewissen Zufälligkeiten ab. Doch gelang es nach beiden Trocknungsverfahren, Präparate mit der stöchiometrischen Grenze $3\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten.

Zu Nr. 7. Die ersten Versuche zur Darstellung des BONDORFF'schen Hydrargillits führten zu Mißerfolgen. Unsere schließliche Arbeitsvorschrift ist die folgende.

60 g Aluminiumnitrat in 4,5 Litern Wasser und 150 cm³ konz. Salzsäure gelöst, wurden durch eine Lösung von 280 g Ammoniumcarbonat in 3 Litern Wasser kalt gefällt, bis die Mischung gegen Lackmus schwach alkalisch reagierte. Das Gel wurde durch Dekantieren gereinigt und auf einem Membranfilter gewaschen, bis das Filtrat halogenfrei war. Man trug das möglichst stark abgesaugte Gel anteilweise in so viel 50%ige Natronlauge, daß ein kleiner Teil des Geles ungelöst blieb. Die abfiltrierte Aluminatlösung schied in einer verschlossenen Flasche innerhalb von 8 Tagen noch keine Kristalle ab, wohl aber, als man sie mit einigen Tropfen einer Aluminatlösung, die noch etwas ungelöstes Gel enthielt, impfte. Die dann eintretende Kristallisation war nach weiteren 8 Tagen beendet. Das Präparat war schön kristallin und ließ sich sehr gut alkalifrei waschen und trocknen.

Gegen Ammoniak war der Stoff indifferent; sein Adsorptionsvermögen ist nicht nennenswert.

Zu Nr. 8. Zur Herstellung des indischen Tonerdehydrates benutzten wir folgenden Weg:

5 g mit 0,5%iger Sublimatlösung 1–2 Minuten angeätzte Aluminiumspäne wurden schnell 2–3 mal mit Wasser abgespült und 10–15 Minuten lang mit 10 g Quecksilber in einer Pulverflasche, deren Stopfen sich leicht lösen ließ, geschüttelt. Das Amalgam wurde in einem 1-Liter-Kolben mit 150 bis

200 cm³ einer gesättigten, eiskalten Bariumnitratlösung übergossen und der Kolben mit einem Natronkalkrohr verschlossen. In der eisgekühlten Mischung setzte die Reaktion nach wenigen Minuten unter Abscheidung der Schuppen des Hydrates ein. Der schuppige Anteil, auf den es ankommt, besteht aus Blättchen, die zum Teil Millimetergröße erreichen; daneben tritt auch ein Wenig eines gelatinösen Hydrates auf; doch kann man beide gut trennen, weil beim Waschen und Schlämmen mit viel Wasser das gelatinöse Hydrat mit dem Waschwasser leicht fortschwimmt. Nach jedesmal 10 Minuten langer Einwirkung wurde die Lösung mitsamt dem Präparate vom Amalgam abgossen und durch frische Bariumnitratlösung ersetzt.

Das indische Hydrat soll nach Angabe der Entdecker 4 Mol H₂O enthalten. Bei der Wägung unseres Präparates fiel auf, wie

mm NH₃

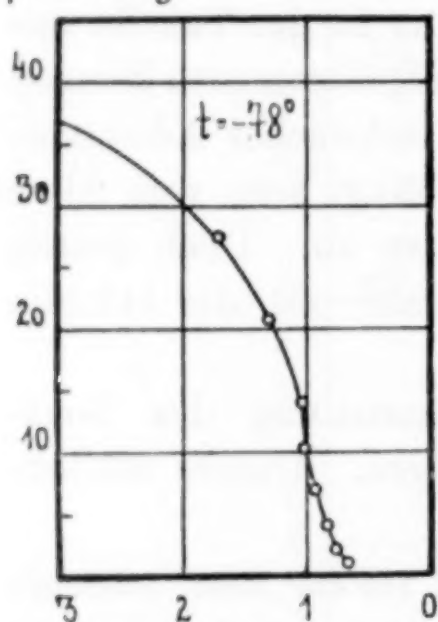


Fig. 6.
Indisches Gel.

hygroskopisch es ist. Über Chlorcalcium ließ es sich in 6 Tagen nicht zur Gewichtskonstanz bringen; über Schwefelsäure blieb nach 2 Tagen das Gewicht unverändert. Durch dieses Vermögen des Tetrahydrates, noch Wasser anzuziehen, erklärt sich die Mangelhaftigkeit der in der Tabelle 1 angegebenen Analyse. Die Extraktion mit Ammoniak machte keine Schwierigkeiten. Ein Teil des Wassers wird durch Ammoniak ersetzt. Nach Fig. 6 sind Andeutungen für die Existenz eines Monammins

vorhanden. Man prüfte eine Probe des Tetrahydrats, die vorher nicht mit Ammoniak behandelt worden war, isobar auf den Wasserabbau bei einem konstanten Wasserdampf-Vergleichsdruck von 6 mm. Zwischen 20 und 140° sank der Wassergehalt ohne Diskontinuität bis 1,2 Mol; erst von hier ab scheint bei weiterer Temperatursteigerung eine gewisse Hemmung merklich zu werden. Das indische Hydrat hat somit mit dem Hydrargillit nichts gemein; vielmehr gleicht es in der Bindungsart des Wassers einem Zeolith.

Zu Nr. 9. Die Bedingungen, unter denen in der analytischen Chemie Tonerde durch Ammoniak gefällt werden soll, gleichen am ehesten der Arbeitsvorschrift für das C_β-Präparat. Unser Befund zeigt, daß das auch hinsichtlich des Verhaltens des Niederschlages bei der Extraktion der Fall ist.

Zu Nr. 10. Das topochemische Gel bot insofern eine angenehme

Met
A
B
C
C
Hyd
Topo
Kün

Überraschung, als es sich trotz seiner wirklich für Gele typischen äußerlichen Wesensart vortrefflich, sowohl mit Aceton, wie mit Ammoniak extrahieren ließ. Aus der Kurventafel (Fig. 7) läßt sich die Existenz eines 2,5 Ammins ablesen, vermutlich besteht auch ein Monammin.

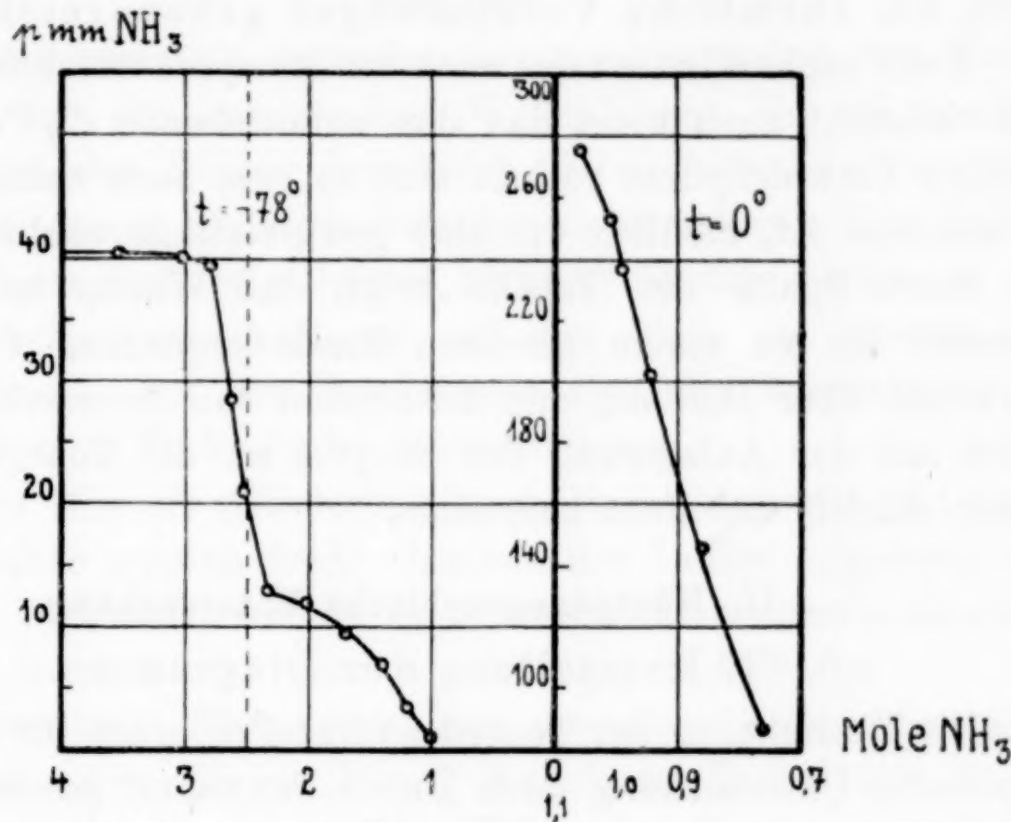


Fig. 7.
Topochemisches Gel.

Zu Nr. 11. Der unter Druck erhaltene künstliche Bauxit vermochte kein Ammoniak chemisch zu binden, besaß aber ein beträchtliches Adsorptionsvermögen.

Wie mehrere Beispiele der Tabelle 1 und Erfahrungen an Kieselgelen zeigen, ist verflüssigtes Ammoniak ein etwas stärkeres Trocknungsmittel, als Aceton. Wenn der Rückstand bei der Trocknung in beiden Fällen die gleiche Zusammensetzung hat, so wird

Tabelle 2.

Bezeichnung	Mole H_2O nach Trocknen		Ammoniakate	$\Sigma (\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3)$ i. d. Ammoniakaten
	mit Aceton (WILLSTÄTTER)	mit Ammoniak		
Metahydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	1,00	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$	3
A = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1,5	1,49	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{NH}_3$	4
B = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0	1,98	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{NH}_3$	4,5
C _a = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,0	2,99—3,03	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{NH}_3$	4
C _y = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,0	2,98	—	—
Hydrargillit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,0	3,0	—	—
Topochem. Gel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	2,04	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ etwa 2,5 NH_3	etwa 4,5
Künstl. Bauxit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	1,15	—	—

man in dieser Unabhängigkeit des Wassergehaltes von den Bedingungen einen Hinweis darauf erblicken müssen, daß das zurückgehaltene Wasser chemisch gebunden ist. Hiernach und nach den Isobaren und Isothermen sind die in Tabelle 2 zusammengestellten Stoffe teils aufs Neue, teils zum ersten Male als chemische Verbindungen gekennzeichnet.

Nicht einheitlich ist das nach der Analysenvorschrift hergestellte und vielleicht auch nicht das ihm nahestehende C_β -Präparat. Das indische Tonerdehydrat verhält sich so, wie nach seiner Entstehung zu erwarten ist, nämlich wie eine gewässerte „gewachsene Tonerde“. Die letzte Spalte der Tabelle zeigt, daß Wasser und Ammoniak einander bis zu einem gewissen Grade ergänzen. Ob unsere Erfahrungen über Bindung und Adsorption von Ammoniak einen Vergleich mit der Anlagerung der Enzyme an die Tonerdehydrate zulassen, dürfen wir nicht beurteilen.

II. Röntgenographische Untersuchung.

1. Herstellung der Diagramme.

Die Herrichtung der Tonerdehydrat-Präparate für die röntgenographische Untersuchung nach DEBYE-SCHERRER geschah folgendermaßen:

Ein kurzes Stück einer Glascapillare von 1,2 mm Lumen wurde erwärmt und mit einem Tröpfchen Paraffin durchgespült, so daß nach dem Erkalten ein dünner Überzug von Paraffin an der Innenwand hängen blieb. Mit einem gut passenden Stahldraht wurde das feinpulvrige Präparat eingestopft und nach geringem Pressen aus der Form ausgedrückt. Der Paraffinüberzug erleichtert das Gleiten und gibt dem Material den notwendigen Halt. Die so erhaltenen Stäbchen wurden am Zentriertopf einer normalen Drehkamera mit Wachs befestigt. Zur Registrierung der Interferenzen diente ein Filmzylinder vom Durchmesser 57,8 mm. Die Aufnahme erfolgte mit ungefilterter Cu_K -Strahlung einer Röntgenröhre vom Haddingtyp, welche mit etwa 25 KV. und 8–10 MA. belastet war. Die normale Belichtungszeit betrug 4 Stunden.

2. Ausmessung der Diagramme und Darstellung der Beobachtungen.

Die erhaltenen Debyediagramme sind bezüglich Intensität und Linienschärfe recht verschieden. Für Strukturbestimmungen genügte das Material nicht, wohl aber für den vorliegenden Zweck, Unterschiede zwischen den verschiedenen Präparaten aufzusuchen.

An Unterschieden waren vor auszusehen: Lageverschiebung der Debyeringe und Veränderung der relativen Intensitäten. Für die subjektive Beobachtung konnte dies leicht durch Überdecken festgestellt werden. Für eine objektive Prüfung und Darstellung mußte

eine Ausmessung vorgenommen werden, weil ein großer Teil der Röntgenogramme für eine Reproduktion zu schwach war.

Die Ausmessung erfolgte direkt nach Netzebenenabständen. Diese können nach der BRAGG'schen Beziehung

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \vartheta/2}$$

aus den Beugungswinkeln gefunden werden und haben den Vorteil frei zu sein von der angewandten Wellenlänge. Zur bequemeren Messung wurde eine Teilung berechnet, die zu jeder Linie an Stelle des Winkels ϑ den zugehörigen Netzebenenabstand gab. Die Teilung wurde gezeichnet und im richtigen Maßstab photographiert, so daß die fertige Skala beim Auflegen auf den Film die direkte Ablesung gestattete. Bei der Berechnung sind die Korrekturen auf Stäbchendicke und Radiusfehler berücksichtigt.

Es erwies sich als erforderlich, auch die Linienbreite zu berücksichtigen. Daher wurden beide Grenzen der Linien abgelesen und verzeichnet. Um einen Anhalt für etwaige Intensitätsverschiebung zu gewinnen, erfolgte eine rohe Abschätzung in 5 Stufen.

Die so erhaltenen Werte wurden in derselben Skala aufgetragen. Das Ergebnis zeigt die in Fig. 8 beigefügte Tafel. Die Intensitäten wurden durch verschiedene Höhe der Marken angedeutet. Es mußte darauf verzichtet werden, die allgemeine Intensität jedes einzelnen Bildes zur Darstellung zu bringen; es wurden in jedem Fall relativ gleiche Intensitäten gleich dargestellt. Ob ein Bild als solches schwach oder kräftig auftrat, sagt die nachfolgende Tabelle 3. Die Reihenfolge der Präparate in der Tabelle ist dieselbe wie die auf der Tafel, aber eine andere, wie in Tabelle 1.

Auf einzelnen Röntgenogrammen wurden Paraffinlinien herührend von dem geringen Paraffinüberzug der Stäbchen beobachtet. Sie wurden durch Vergleich mit einem Paraffinbild ausgesondert und nicht mit zur Darstellung gebracht.

3. Beobachtungen.

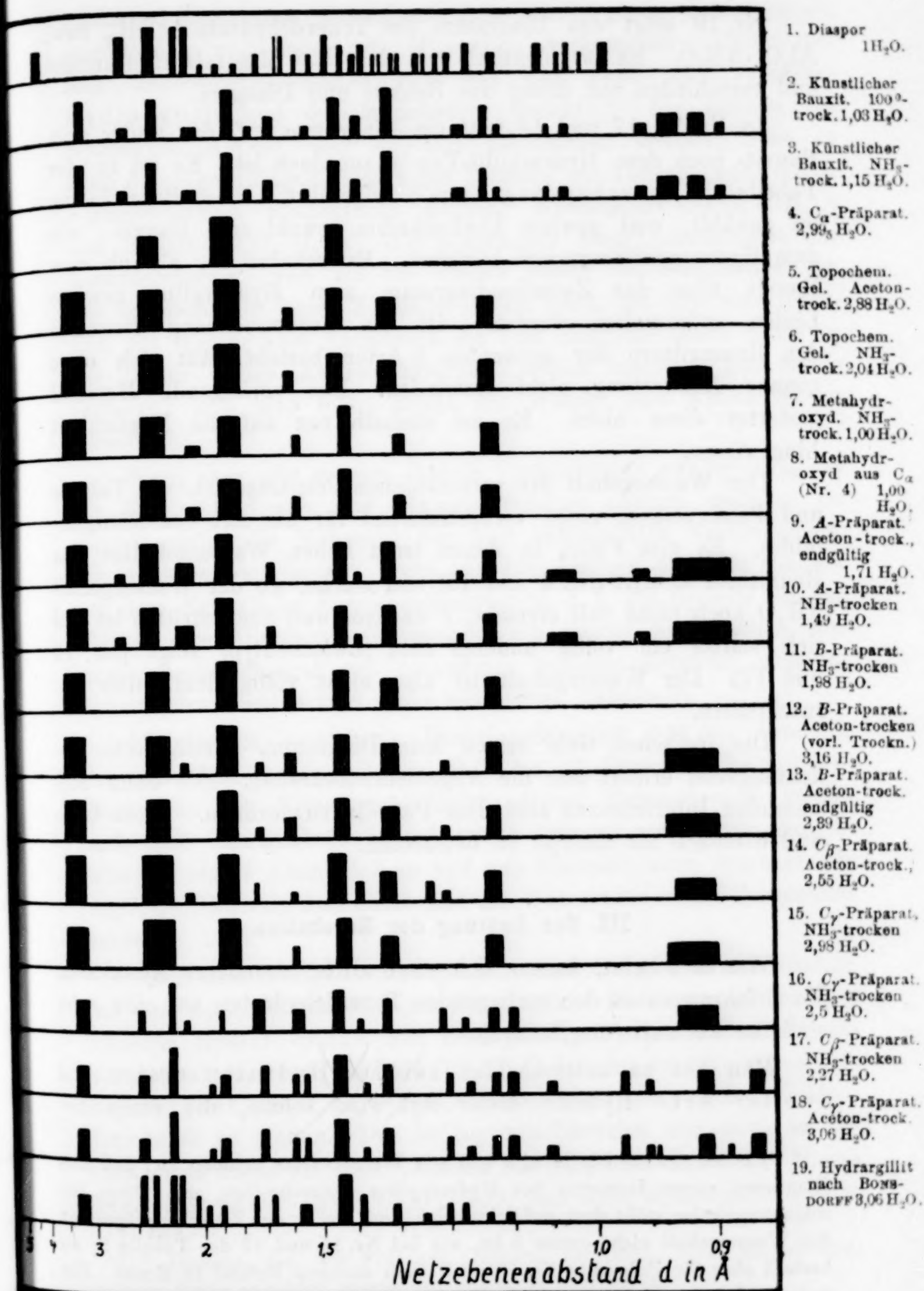
Die Tafel zeigt in Nr. 1, 2 und 3 die Diagramme der beiden bekannten Tonerdehydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Diaspor und Bauxit.¹⁾ Irgendwelche Ähnlichkeiten zwischen ihnen sind nicht festzustellen.

¹⁾ Das Diaspordiagramm ist entnommen einer Arbeit von HÜTTIG und VON WITTGENSTEIN, hergestellt von J. BÖHM (vgl. hierzu auch J. BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 203 ff. (Tafel). Das hier mit Bauxitdiagramm bezeichnete Bild benennen HÜTTIG und VON WITTGENSTEIN „Böhmitdiagramm“ vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 171 (1928), 332).

Die hier vorliegenden Präparate liefern in großer Mehrzahl (Nr. 4 bis 15) bezüglich Lage der Linien und Intensitätsverteilung ein Diagramm, welches dem des Bauxits sehr ähnlich ist. Die Verschiedenheiten dürfen in allen Fällen durch geringere Allgemeinintensität und Unschärfe der Linien erklärt werden. Die Präparate sind noch nicht voll kristallisiert und enthalten den kristallinen Bestandteil in sehr feiner Verteilung.

Tabelle 3.

Nr.	Bezeichnung	Wassergehalt	Bemerkungen zum Röntgenbild
1	Diaspor		Entnommen aus den Arbeiten von Бѡнн und Hѡттиг (vgl. S. 303, Anmerk. 1).
2	Künstlicher Bauxit 100°-trocken	1,03	Kräftiges Bauxitdiagramm.
3	Künstlicher Bauxit NH ₃ -trocken	1,15	Wie Nr. 2.
4	C _α -Präparat	2,99 ₅	Sehr schwaches, verwaschenes Bauxitdiagramm.
5	Topochemisches Gel (Aceton-trocken)	2,88	Mittelkräftiges, verwaschenes Bauxitdiagramm.
6	Topochemisches Gel (NH ₃ -trocken)	2,04	Wie Nr. 5.
7	Metahydroxyd (NH ₃ -trocken)	1,00	Wie Nr. 5.
8	Metahydroxyd aus C _α (Nr. 4)	1,00	Wie Nr. 5.
9	A-Präparat (Aceton- trocken, endgültig)	1,71	Bauxitdiagramm, schärfer und kräftiger als Nr. 5.
10	A-Präparat (NH ₃ -trocken)	1,49	Wie Nr. 9.
11	B-Präparat (NH ₃ -trocken)	1,98	Schwaches, verwaschenes Bauxitdiagramm.
12	B-Präparat (Aceton- trocken, vorl. Trocknung)	3,16	Bauxitdiagramm, kräftiger, aber nur um ein Geringes schärfer als Nr. 11.
13	B-Präparat (Aceton- trocken, endgültig)	2,39	Wie Nr. 12.
14	C _β -Präparat (Aceton- trocken)	2,55	Diagramm ähnlich dem von Nr. 9.
15	C _γ -Präparat (NH ₃ -trocken)	2,98	Wie Nr. 14.
16	C _γ -Präparat (NH ₃ -trocken)	2,5	Mittelkräftiges, etwas verwaschenes Zwischendiagramm.
17	C _β -Präparat (NH ₃ -trocken)	2,27	Kräftiges, scharfes Zwischendiagramm.
18	C _γ -Präparat (Aceton- trocken)	3,06	Kräftiges, recht scharfes Zwischendiagramm.
19	Hydrargillit (nach BONS- DORFF)	3,06	Scharfes Hydrargillitdiagramm.



Nr. 19 zeigt das Diagramm des Tonerdehydrats $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Es ist identisch mit dem des Minerals Hydrargillit und verschieden von denen des Bauxits und Diaspors.

In Nr. 16, 17 und 18 tritt ein Diagramm auf, das weder dem Bauxit- noch dem Hydrargillit-Typ zuzuordnen ist. Es ist in der Tabelle als Zwischendiagramm¹⁾ aufgeführt. Diese Bezeichnung ist gewählt, weil gewisse Ähnlichkeiten sowohl zum Bauxit-, wie zum Hydrargyllitdiagramm bestehen. Es scheint so, als ob vom Bauxit über das Zwischendiagramm zum Hydrargillit gewisse Linien aufgespalten werden. Ob ein Zusammenhang zwischen den Raumgittern der genannten 3 Arten besteht, läßt sich ohne genaue Auswertung nicht feststellen. Das vorliegende Material gestattet diese nicht. Es sei deshalb nur auf die Möglichkeit hingewiesen.

Der Wassergehalt der verschiedenen Präparate ist, wie Tabelle und Tafel zeigen, nicht vorbestimmend für die Art des Röntgenbildes. Es gibt Fälle, in denen trotz hohen Wassergehaltes das Bauxitbild auftritt (Nr. 4 und 15) und solche, wo der Wassergehalt $3\text{H}_2\text{O}$ noch nicht voll erreicht, 1 dagegen weit überschritten ist und sich schon ein völlig anderes Bild (Zwischentyp) zeigt (Nr. 16 und 17). Der Wassergehalt ist also nicht völlig dem Gitter zuzuschreiben.

Die indischen Gele zeigen kein Diagramm. Verlängerte Belichtungszeit erhöht nur die Allgemeinschwärzung. Die dann auftretenden Interferenzen sind dem Paraffin zuzuordnen. Diese Gele sind demnach als amorph zu betrachten.

III. Zur Deutung der Ergebnisse.

Wie es scheint, lassen sich ohne Hilfe besonderer Annahmen die Erfahrungen an den vorliegenden Tonerdehydraten auf eine sehr einfache Formulierung bringen.

Man hat zu unterscheiden zwischen Hydraten erster und zweiter Art. Hydrate erster Art sind solche, die einen be-

¹⁾ BÖHM sowohl wie HÜTTIG und VON WITTGENSTEIN nehmen an, daß dies Diagramm einem Isomeren des Hydrargyllits zuzuschreiben sei. Diese Bezeichnungswiese stößt dort auf Schwierigkeiten, wo in den Zwischenpräparaten der Wassergehalt nicht genau 3 ist, wie bei Nr. 16 und 17 der Tabelle 3; sie besteht aber für Präparate Nr. 18 auch nach unserem Befund zu Recht. Ein weiteres Isomeres ist das C_α -Präparat und das Präparat Nr. 15 (Tabelle 3).

sonderen Gittertypus darstellen, sich durch große Beständigkeit auszeichnen und daher als Mineralien vorkommen. Unter den hier untersuchten Stoffen sind das nur zwei: das Trihydrat Hydrargillit und das Monohydrat Bauxit.¹⁾ Sie können als Hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ geschrieben werden; oder es kann die engere Zugehörigkeit des Wassers zur Tonerde auch durch Klammerzeichen ausgedrückt werden: Hydrargillit $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ und Bauxit $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]$. Wir bevorzugen diese Schreibweise der Komplexchemie, weil sie für unsere Stoffe die bequemere ist. Die Gitterenergie dieser Kristalle ist zu groß, als daß eine Reaktion mit Wasser oder Ammoniak die zum Eintritte dieser Stoffe in das Gitter nötige Aufweitungsarbeit leisten könnte. Die Stoffe vermögen sich also nicht direkt mit Wasser oder Ammoniak zu vereinigen.

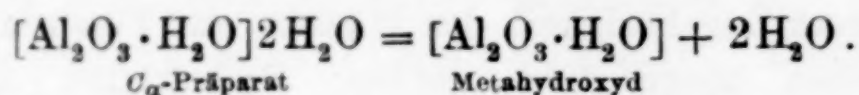
Wohl aber gibt es vom Bauxit Verbindungen zweiter Art, die wir Bauxithydrate und Bauxitamine nennen wollen. Zu diesen gehört die Mehrzahl der hier untersuchten Verbindungen. Sie entstehen, wie gesagt, nicht aus dem fertigen Kristall, sondern aus dem Kristall im Entstehungszustande, d. h. die Hydrate bei der Fällung von Aluminiumsalzlösungen; ein Bauxitamin wurde aus einem Bauxitpräparat von besonderer Reaktionsfähigkeit erhalten, Bauxithydratamine sind nicht selten (vgl. Tabelle 2).

Ein Bauxit besonderer Reaktionsfähigkeit ist das Produkt, das aus dem sehr lockeren Gel des C_a -Hydrates beim Entwässern in der Hitze zurückbleibt; dieses Metahydroxyd gehört nach dem Röntgenbefund und seiner Abkunft aus C_a zur Bauxitreihe; es lagert Ammoniak an und sein Diammin kann demnach als $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{NH}_3$ formuliert und als Bauxitdiammin bezeichnet werden.

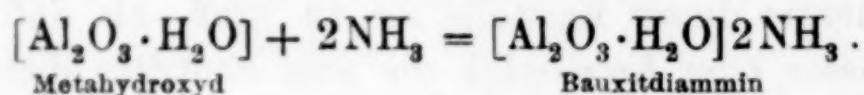
Nach dem Röntgenbefund gehören auch die A- und B-Präparate und das topochemische Gel zur Bauxitreihe. Das erste, 48 Stunden gekochte Hydrat enthält nur noch wenig Wasser und stellt ein Bauxithalbhydrat $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]0,5\text{H}_2\text{O}$ dar, das zweite ein Bauxitmonohydrat $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$. Beide vermögen noch reichlich Ammoniak zu binden. Das ist begreiflicherweise nur noch in bescheidenem Maße bei dem höchsten Bauxithydrate der Fall. Dieses Bauxitdihydrat $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]2\text{H}_2\text{O}$, das dem Hydrargillit isomer

¹⁾ Diaspor, der, wie F. HABER [*Naturw.* 13 (1925), 1007] zeigte, einer anderen Reihe angehört, wurde von uns nicht untersucht.

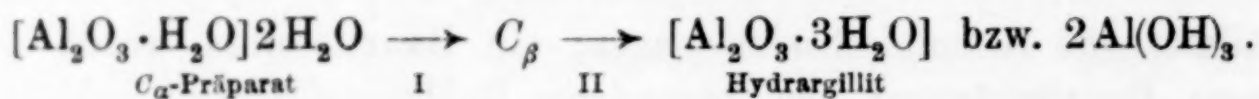
ist und nur noch 1 Mol NH_3 lose anlagert, liegt wahrscheinlich im Präparat C_α vor. Aber diese Wasserbindung ist bei diesem relativ hohen Hydrate zweiter Art und bei der physikalischen Feinteiligkeit des Präparates sehr locker. In der Hitze wird dieses Wasser abgespalten; es entsteht Metahydroxyd:



Dieser Wasserverlust ist, wie oben gezeigt, mit Hilfe von Ammoniak ausgleichbar:



Wie aber schon VAN BEMMELEN¹⁾ feststellte, und wie man neuerdings so mannigfaltig bestätigt hat, verliert das C_α -Präparat auch bei tiefer Temperatur Wasser und geht in niedere Bauxithydrate, die C_β -Präparate, über. Wahrscheinlich erst nach sehr langer Zeit wird das bei tiefer Temperatur stabile Endprodukt erreicht, der Hydrargillit; aus dem Bauxitdihydrat ist über niedere Bauxithydrate ein Aluminiumtrihydroxyd entstanden:



In den C_γ -Präparaten haben wir Stoffe, die die Reaktionsphase II mehr oder weniger vollständig durchlaufen haben. Mehr oder weniger vollständig wird der Wassergehalt und die Gitterordnung des Hydrargillits erreicht; es sind hydrargillitähnliche Zwischenformen. Mit diesem Übergange in der Richtung Hydrargillit erlischt gleichzeitig mehr und mehr die Fähigkeit, Ammoniak zu binden.

Bei hoher Temperatur ist der Bauxit beständiger als der Hydrargillit; aber diese Rückverwandlung in Bauxit durchläuft in der Hitze nicht den Weg über die Bauxithydrate, sondern den direkten.

Abgesehen von dem indischen Hydrat können wir also sämtliche Stoffe als Bauxit, Bauxithydrate bzw. -ammine und Hydrargillit beschreiben. Begrifflich bietet diese Beschreibung gar nichts Neues; denn Hydrate von Hydroxyden sind wohl bekannt.

Die Untersuchung an den Tonerdehydraten, über die die Herren HÜTTIG und VON WITTGENSTEIN soeben in dieser Zeitschrift berichtet

¹⁾ VAN BEMMELEN, *Rec. trav. chim.* 7 (1888), 75.

haben, und die hiesige sind im beiderseitigen Einvernehmen der Verfasser entstanden. Hinsichtlich des experimentellen Befundes liegen Widersprüche nicht vor, sondern vielmehr gewiß willkommene Ergänzungen. Was die Deutung der Sachlage anbetrifft, so erwachsen, soweit wir sehen, aus den Ergebnissen und Anschauungen der Herren HÜTTIG und VON WITTGENSTEIN dem hier vorliegenden Versuche einer einfachen Formulierung keine Schwierigkeiten.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1928.

Beitrag zur Kenntnis der fraktionierten Kristallisation radioaktiver Stoffe.

III. Mitteilung.

Die Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten, wäßrigen Lösung bei $t^\circ = 0^\circ$ und bei $t^\circ = 35^\circ$.

Von WITALIUS CHLOPIN und ALEXANDER POLESSITSKY.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Im Anschluß an die vor kurzem von einem von uns veröffentlichte Abhandlung¹⁾ Gleichgewicht in dem System BaBr_2 , RaBr_2 , HBr und H_2O bei $t^\circ = 0^\circ$ und $t^\circ = 25$ wurde in der vorliegenden Arbeit ein bedeutend einfacherer Fall einer Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem Bariumchlorid und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei zwei verschiedenen Temperaturen näher untersucht. Zum Studium der Verteilung bei $t^\circ = 0^\circ$ wurde folgendes als am schnellsten zum Ziel führende Verfahren benutzt: in ein Reagenzglas von etwa 75 cm^3 Inhalt, welches mit einem Glasstopfen versehen war, wurde eine genau abgewogene Menge einer bei $t^\circ = 0^\circ$ gesättigten wäßrigen, radiumhaltigen Bariumchloridlösung eingegossen und alsdann zu der Lösung wechselnde, aber ebenfalls genau abgewogene Mengen reinen, inaktiven, feinzermahlenen Bariumchlorids ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) zugegeben. Mit dem aufgesetzten Glasstopfen wurde das Reagenzglas auf einem Wasser- oder elektrischen Bade bis zur Auflösung des zugegebenen Bariumchlorids gelinde erwärmt, alsdann in einen mit Eis gekühlten Wasserthermostaten eingestellt und die Lösung nach Entfernung des Glasstopfens mittels eines Glasrührers kräftig 6 Stunden lang umgerührt. Nach dem Einstellen des Gleichgewichtes, welches bereits nach vierstündigem Umrühren erreicht wird, wurden, ohne

¹⁾ WITALIUS CHLOPIN und BORIS NIKITIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 166 (1927), 311.

das Reagenzglas aus dem Thermostaten zu entfernen, je vier Proben der Lösung durch einen Wattefilter in Wägegläschen abpipettiert, abgewogen und zur Barium- und Radiumbestimmung, welche genau nach der in unserer II. Mitteilung beschriebenen¹⁾ Methode geschah, verwendet. Bei größeren Mengen des zugesetzten festen Bariumchlorids, die durch einfache Temperaturerhöhung nicht in Lösung zu bringen waren, wurde, wie folgt, verfahren: die bei $t^0 = 0^0$ gesättigte wäßrige Barium-Radiumchloridlösung wurde statt in ein Reagenzglas in einen mit angeschliffenem Rückflußkühler versehenen Glaskolben von 250 cm³ Inhalt eingegossen und nach dem Zusatz des festen unaktiven Bariumchlorids die Lösung mit dem Niederschlag auf einem elektrischen Bade unter Umrühren mehrere Tage gelinde erwärmt. Nachdem der Niederschlag vollkommen umkristallisiert war, was an dem Aussehen des Niederschlags zu erkennen ist, wurde der Kolben in den Thermostaten gestellt und weiter, wie oben beschrieben, verfahren.

Es sei gleich an dieser Stelle betont, daß man, statt das zugesetzte feste inaktive Bariumchlorid durch Erwärmen in Lösung zu bringen und nachher beim Abkühlen wieder auszukristallisieren, auch ein anderes Verfahren gebrauchen konnte, indem man das zugesetzte feste Bariumchlorid durch längeres Umrühren bei derselben Temperatur, d. h. bei $t^0 = 0^0$ vollkommen umkristallisieren ließ, und dabei zu denselben Werten, was die Verteilung des Radiums anbetrifft, gelangen sollte. Die Anwendbarkeit dieses zweiten Verfahrens wurde experimentell nachgeprüft, aber wegen großen Zeitaufwandes, besonders bei größeren Mengen des festen Bariumchlorids, wurde dieses Verfahren bei der Temperatur 0^0 nicht gebraucht, und nur beim Studium der Verteilung des Radiums bei $t^0 = 35^0$ verwendet.

Die zum Studium der Verteilung des Radiums bei $t^0 = 0^0$ gesättigte wäßrige Barium-Radiumchloridlösung enthielt nach der Analyse auf 100 g Lösung berechnet: 23,43 g \cdot BaCl₂ bzw. 27,48 g BaCl₂ \cdot 2H₂O und $6,243 \cdot 10^{-6}$ g RaCl₂ bzw. $7,0 \cdot 10^{-6}$ g RaCl₂ \cdot 2H₂O. Das spezifische Gewicht der Lösung wurde zu 250 bestimmt. Als festes Lösungsmittel wurde aus Wasser umkristallisiertes, inaktives BaCl₂ + 2H₂O, reinstes Präparat von MERCK, verwendet, welches laut Analyse theoretische Zusammensetzung aufwies.

¹⁾ l. c. S. 318–319.

Die Genauigkeit der in dieser Arbeit durchgeführten Bariumbestimmungen schätzen wir auf $\pm 0,1\%$ und der Radiumbestimmungen auf $\pm 2\%$.

Experimentelles.

In erster Linie wurde nach der oben dargelegten Methode die Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem Bariumchlorid und seiner gesättigten neutralen, wäßrigen Lösung bei $t^0 = 0^0$ untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Die Verteilung des $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwischen $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei $t^0 = 0,0^0$.

I. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	II. Das Volumen der flüssigen Phase P/D cm ³	III. Das Volumen der festen Phase P_1/D_1 cm ³	IV. Enthält $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Grammolek. Ein cm ³ der Kristalle C_k		V. Ein cm ³ der Lösung C_L	VI. Das Teilungsverhältnis $K = \frac{C_k}{C_L}$	VII. Die Konstante nach DOERNER u. HOSKINS K_1
Eine 23,43% ige BaCl_2 -Lös.	20	0	—		$2,628 \cdot 10^{-10}$	—	—
„ „	20	0,1535	$90,92 \cdot 10^{-10}$		$1,930 \cdot 10$	47,11	4,58
„ „	20	0,3291	$70,52 \cdot 10$		$1,468 \cdot 10$	48,05	4,20
„ „	20	0,3944	$63,60 \cdot 10$		$1,374 \cdot 10$	46,29	3,97
„ „	20	0,6618	$48,73 \cdot 10$		$1,016 \cdot 10$	47,97	3,69
„ „	20	0,8913	$40,46 \cdot 10$		$8,295 \cdot 10^{-11}$	48,78	3,40
„ „	20	1,0757	$35,32 \cdot 10$		$7,288 \cdot 10$	48,46	3,24
„ „	20	2,3023	$19,55 \cdot 10$		$3,779 \cdot 10$	50,18*)	2,72
„ „	20	7,3678	$6,771 \cdot 10$		$1,388 \cdot 10$	49,60*)	2,03

*) Die beiden letzten Zahlenwerte der Teilungskonstante fielen wegen der Verflüchtigung des flüssigen Lösungsmittels während des Experimentes etwas zu hoch aus und wurden, wie speziell angestellte Versuche gezeigt haben, der erste um 3%, der zweite um 2% korrigiert. Die experimentell erhaltenen Werte liegen dementsprechend etwas höher.

Die in der sechsten Spalte der Tabelle 1 angeführten Zahlenwerte des Teilungsverhältnisses wurden aus den experimentellen Daten nach der folgenden Formel berechnet:

$$K = \frac{X \cdot q \cdot S}{(I - X) \cdot p \cdot S},$$

worin K die gesuchte Teilungskonstante, X die Menge des in die feste Phase übergegangenen Radiums, $(I - X)$ die in der resultieren-

den Lösung gebliebene Menge des Radiums, q das Gewicht des flüssigen Lösungsmittels, S sein Volumgewicht, p das Gewicht des festen Lösungsmittels ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle) und S_1 ihr Volumgewicht bedeutet.

In der siebenten Kolonne sind die auf Grund der rein chemischen Auffassung des Prozesses von DOERNER und HOSKINS¹⁾ nach der folgenden Formel:

$$K_1 = \lg \frac{[\text{Ra}'']_E}{[\text{Ra}'']_A} = \lg \frac{[\text{Ba}'']_E}{[\text{Ba}'']_A}$$

berechneten Werte der Konstante K_1 angegeben.

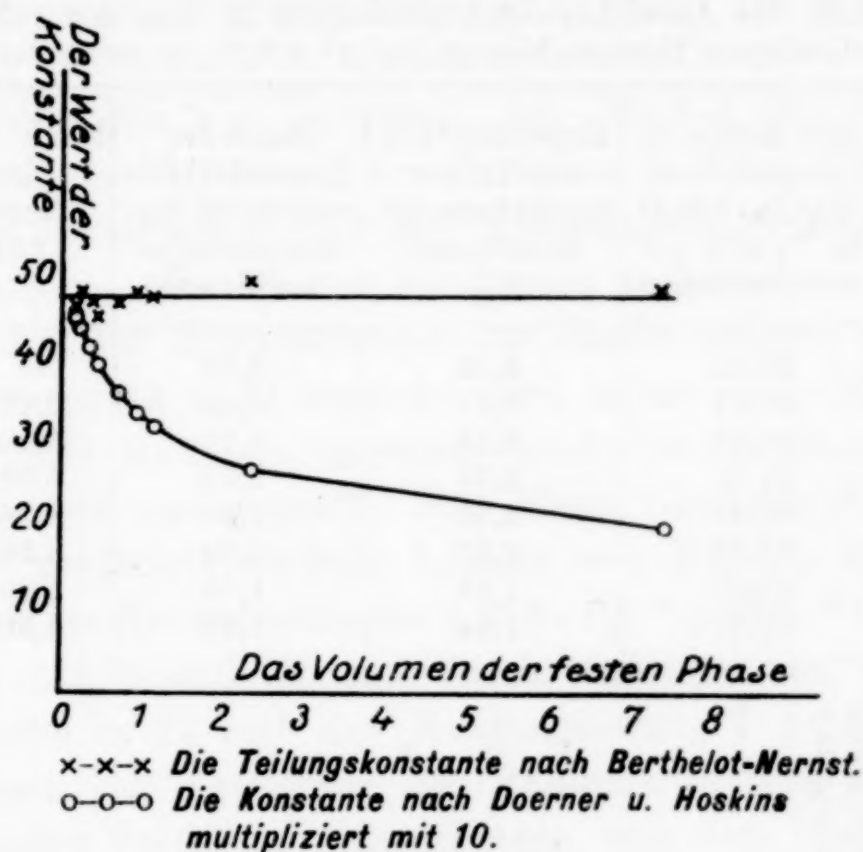


Diagramm 1.

In dieser Formel bezeichnen

$$[\text{Ra}'']_E, [\text{Ba}'']_E \text{ und } [\text{Ra}'']_A, [\text{Ba}'']_A$$

die Konzentrationen der Radium- und der Barium-Ionen in der Endlösung und Anfangslösung.

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die Verteilung des Radiums zwischen festem $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten wäßrigen Lösung formell streng nach dem BERTHELOT-NERNST'schen Verteilungssatz erfolgt und die nach der Formel (1) berechnete Teilungskonstante selbst bei sehr großen Änderungen der relativen Volumina der beiden Lösungsmittel innerhalb des Versuchsfehlers

¹⁾ H. A. DOERNER und W. M. HOSKINS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925), 662.

konstant bleibt. Umgekehrt hängt die nach DOERNER und HOSKINS berechnete Konstante K_1 stark von dem relativen Volumen des festen Lösungsmittels ab, so daß ihr Wert innerhalb einer Versuchsserie um etwa 250 % sich ändert. Die Abhängigkeit der beiden Konstanten von der relativen Menge der beiden Lösungsmittel sind auf dem Diagramm 1 graphisch dargestellt.

Die oben dargelegten Resultate sind in der Tabelle 2 in einer anderen, zum Studium der fraktionierten Kristallisation der Chloride mehr geeigneten Form wiedergegeben.

Tabelle 2.

Die Abhängigkeit des Anreicherungskoeffizienten K von der relativen Menge des ausgeschiedenen Bariumchlorids bei $t^\circ = 0,0^\circ$ in neutraler Lösung

Die Menge d. ausgefällten $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in % der gesamten Menge	Die Menge d. ausgefällten $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in % der gesamten Menge	Experimentell ermittelter Anreicherungs-koeffizient K_A	Nach der Formel (1) berechneter Anreicherungs-koeffizient	Nach der Formel (2) berechnete Anreicherungs-koeffizienten	
				I	II
6,49	26,56	4,09	4,16	—	1,96
12,95	44,15	3,41	3,40	3,63	1,89
15,13	47,72	3,15	3,21	3,49	1,87
22,71	61,35	2,70	2,69	3,05	1,79
28,75	68,44	2,35	2,37	2,74	1,73
32,70	72,27	2,21	2,20	2,56	1,69
50,98	85,62	1,68	1,65	1,89	1,50
76,90	94,95	1,24	1,23	1,30	—

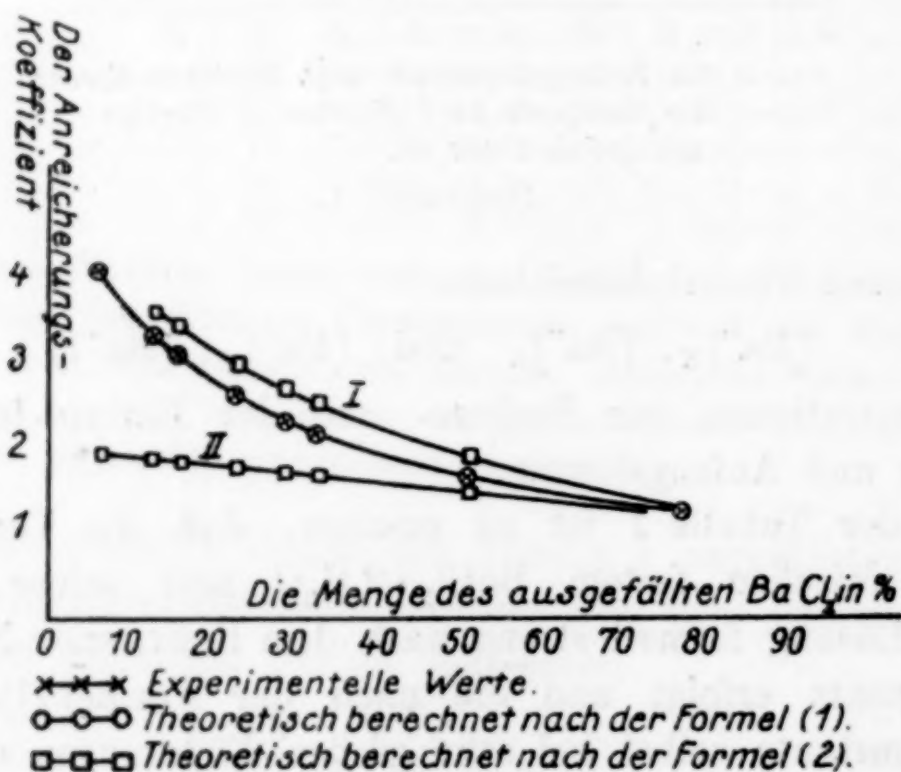


Diagramm 2.

In der dritten Kolonne der Tabelle 2 sind die nach der Formel (I) theoretisch berechneten Werte des Anreicherungskoeffi-

zienten angeführt, wenn man in die Formel statt K den Mittelwert 48,30 einsetzt. In der vierten und fünften Kolonne ist der Anreicherungskoeffizient, welcher nach der Formel von DOERNER und HOSKINS berechnet wurde, und zwar unter I, wenn wir für die Konstante K_1 den Wert 4,58 und unter II den Wert 2,03 einsetzen, angegeben.

Diagramm 2 gibt die in der Tabelle 2 zusammengefaßten Resultate graphisch wieder (Diagramm 2).

Die in der Tabelle 2 angeführten Zahlenwerte stimmen ziemlich gut mit den von uns früher angegebenen¹⁾ überein und weichen von den ELISEEV'schen Werten²⁾ stark ab. Über die Ursache solcher Abweichung vgl. unsere II. Mitteilung l. c. S. 334.

Es schien uns von Interesse, den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Verteilung des Radiums und vor allem der Änderung der Konzentration und der Temperaturänderung eingehender zu untersuchen. Obwohl von vornherein zu erwarten war, daß die Vergrößerung der Konzentration des Radiumsalzes, wenn nur ihr Löslichkeitsprodukt nicht erreicht wird, kaum einen Einfluß auf die Verteilung des Radiums ausüben wird, wurde diese Vermutung dennoch speziell nachgeprüft. Für diese Versuche diente uns eine bei $t^0 = 0^0$ gesättigte wäßrige Lösung von Barium-Radiumchlorid, welche in einem Kubikzentimeter $9,376 \cdot 10^{-5}$ g bzw. $2,816 \cdot 10^{-7}$ Gr.-Mol. $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthielt und durch Auflösen von 39,3 mg 10% Radiumchlorid in 27 cm³ der Ausgangslösung I hergestellt wurde. Zum Studium der Verteilung des Radiums in diesem Falle wurde genau dasselbe Verfahren eingeschlagen, mit dem Unterschiede, daß die Bestimmung des Radiums in einem in den Werkstätten des Instituts hergestellten Gammastrahlenelektroskop nach dem etwas modifizierten Verfahren von BOTHE in je 2 g resultierender Lösung ausgeführt wurde.³⁾ Die Radiumbestimmungen sind auch in diesem Falle bis auf $\pm 2\%$ genau.

Aus der Tabelle 3 ist in Übereinstimmung mit den Angaben von C. SCHOLL⁴⁾ und L. M. HENDERSON und FRANK C. KRACEK⁵⁾ zu ersehen, daß die Veränderung der Konzentration des Radiums um

¹⁾ WITALIUS CHLOPIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **143** (1925), 97.

²⁾ A. G. ELISEEV, *Ann. de l'Institut d'Analyse Phys. Chim.* (I) **3** (1926), 443.

³⁾ W. CHLOPIN, W. BARANOV und W. SOKOLOV, *C. r. de l'Akad. Sc. de Russie A*, (1925), 77.

⁴⁾ C. SCHOLL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42** (1920), 889.

⁵⁾ L. M. HENDERSON und FRANK C. KRACEK, l. c. **49** (1927), 738.

Tabelle 3.

Die Verteilung des $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwischen $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten Lösung bei $t^\circ = 0^\circ$ bei Vergrößerung der Radiumkonzentration um etwa 1000 mal.

Zusammensetzung der flüssigen Phase	Das Volum. d. flüss. Phase P/D cm^3	Das Volumen der festen Phase P_1/D_1 cm^3	Enthält $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Grammolekül		Die Teilungskon- stante $K = \frac{C_k}{C_L}$	Die Teilungskon- stanten. DOERNER und HOSKINS K_1
			1 cm^3 der Kristalle C_k	1 cm^3 der Lösung C_L		
Eine 23,43%ige BaCl_2 -Lösung	20	—	—	$2,816 \cdot 10^{-7}$	—	—
„	20	0,2402	$8,672 \cdot 10^{-6}$	$1,775 \cdot 10^{-7}$	48,87	4,48
„	20	0,4195	$6,688 \cdot 10^{-6}$	$1,414 \cdot 10^{-7}$	47,33	3,97

$1,1 \cdot 10^3$ mal keinen Einfluß auf die Verteilung des $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwischen festem $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten wäßrigen Lösung ausübt. Die Teilungskonstante K bleibt innerhalb weiter Grenzen der Radiumkonzentration $2,628 \cdot 10^{-8}$ und $2,816 \cdot 10^{-6}$ Grammole. $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro 100 cm^3 -Lösung vollkommen konstant und hat entsprechend den Wert 48,3 bzw. 48,1. Die Frage über den möglichen Einfluß der Temperatur auf die Verteilung des Radiums wurde schon in unserer II. Abhandlung gestellt, konnte aber nicht endgültig gelöst werden. Um den Einfluß der Temperatur auf die Teilungskonstante des Radiums zu untersuchen, wurde eine mit der oben beschriebenen vollkommen analoge Methode angewandt mit dem Unterschiede, daß die radiumhaltige Bariumchloridlösung nicht bei $t^\circ = 0^\circ$, sondern

Tabelle 4.

Die Verteilung des $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwischen festem $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten wäßrigen Lösung bei $t^\circ = 35^\circ$ und $t^\circ = 57,5^\circ$.

Die Zusammensetzung der flüssigen Phase	Das Volumen der flüssigen Phase P/D cm^3	Das Volumen der festen Phase P_1/D_1 cm^3	Enthält $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Grammole.		Das Teilungsver- hältnis $K = C_k/C_L$
			1 cm^3 der Kristalle C_k	1 cm^3 der Lösung C_L	
bei $t^\circ = 35^\circ$					
Eine 28,43%ige BaCl_2 -Lös.	100	—	—	$1,515 \cdot 10^{-10}$	—
„ „	100	1,2804	$34,06 \cdot 10^{-10}$	$1,078 \cdot 10^{-10}$	31,59
„ „	100	1,4014	$32,42 \cdot 10^{-10}$	$1,061 \cdot 10^{-10}$	30,57
„ „	100	3,3390	$22,32 \cdot 10^{-10}$	$7,696 \cdot 10^{-11}$	29,00
„ „	100	7,4263	$14,05 \cdot 10^{-10}$	$4,716 \cdot 10^{-10}$	29,79
bei $t^\circ = 57,5^\circ$					
Eine 31,65%ige BaCl_2 -Lös.	100	—	—	$1,41 \cdot 10^{-10}$	—
„ „	100	1,364	$25,54 \cdot 10^{-10}$	$1,062 \cdot 10^{-10}$	24,06

einmal mit $t^0 = 35^0$ und ein anderes Mal bei $t^0 = 57,5^0$ gesättigt war, und das im Überschusse zugesetzte inaktive Bariumchlorid durch kräftiges Umrühren im Laufe von mehreren Tagen bei derselben Temperatur vollkommen umkristallisiert wurde. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Der Temperaturkoeffizient der Teilungskonstante ist im Falle der Chloride, wie es zu ersehen ist, ein ziemlich bedeutender, und zwar im Intervalle $0^0 - 35^0$ gleich $-0,516$ pro Grad und im Intervalle $35^0 - 57,5^0 = -0,275$ pro Grad. Zu demselben Resultate, was die Abhängigkeit der Teilungskonstante von der Temperatur anbetrifft, bin ich in Gemeinschaft mit BORIS NIKITIN in jüngster Zeit auch beim Studium der Verteilung des Radiums zwischen festem $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten wäßrigen Lösung gekommen, und zwar fanden wir in diesem Falle für den Temperaturkoeffizienten zwischen $0^0 - 25^0$ den Wert $-0,224$ pro Grad.

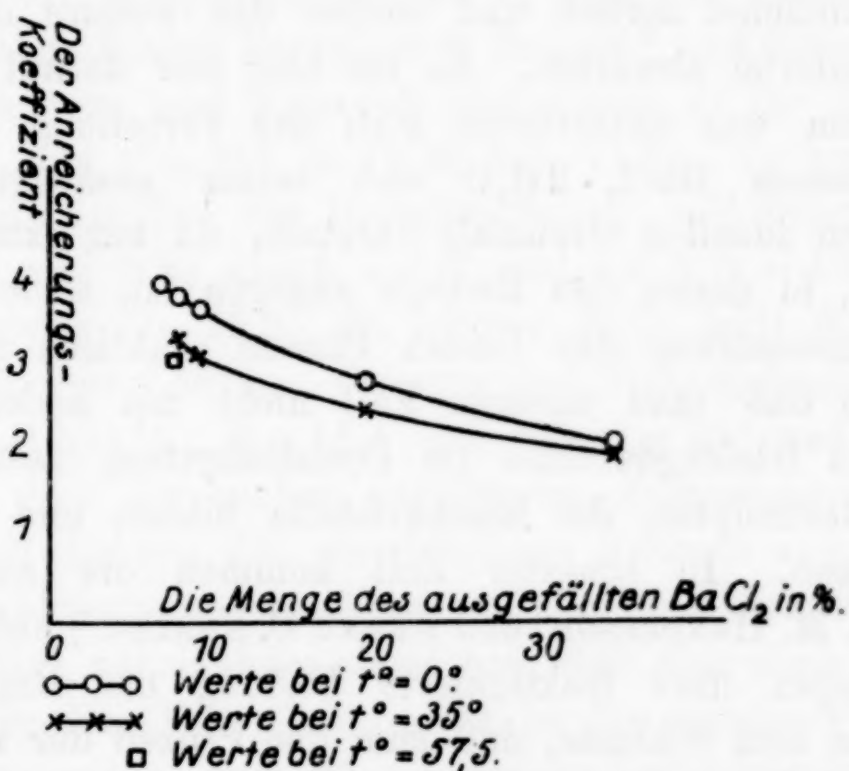


Diagramm 3.

Die Tatsache, daß die Teilungskonstante des Radiums in den beiden Systemen BaCl_2 , RaCl_2 , H_2O und BaBr_2 , RaBr_2 , H_2O mit steigender Temperatur abnimmt, erlaubt einige praktische Hinweise auf den Gang der fraktionierten Kristallisation, und zwar, daß die Fraktionierung um so erfolgreicher verlaufen muß, je niedriger die Temperatur ist, bei der die Kristallisation vor sich geht. Dieser Schluß läßt sich durch die in Tabelle 5 wiedergegebenen Resultate vollkommen bestätigen.

Tabelle 5.

Die Abhängigkeit des Anreicherungskoeffizienten von der Temperatur.

Die Menge des ausgefällten $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Prozent der gesamt. Menge	Die Menge des ausgefällten $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Prozent der gesamt. Menge	Anreicherungs- koeffizient bei $t^\circ = 57,5^\circ$ experimentell gefunden	Anreicherungs- koeffizient bei $t^\circ = 35^\circ$ experimentell gefunden	Anreicherungs- koeffizient bei $t^\circ = 0^\circ$ gra- phisch inter- poliert
7,76	24,70	3,18	—	3,95
8,40	28,80	—	3,43	3,87
9,11	29,99	—	3,29	3,80
19,28	49,20	—	2,55	2,88
34,70	68,87	—	1,99	2,15

In dem Diagramm 3 sind die in der Tabelle 5 zusammengefaßten Resultate graphisch wiedergegeben.

Zusammenfassung.

Wir halten uns von der Besprechung der von uns gewonnenen Resultate zunächst zurück und wollen das weitere diesbezügliche Tatsachenmaterial abwarten. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß der von uns untersuchte Fall der Verteilung des Radiums zwischen festem $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten wäßrigen Lösung einen ideellen Grenzfall darstellt, da bei extrem geringen Quantitäten, in denen das Radium zugegen ist, seine Anwesenheit die Zusammensetzung der beiden Phasen praktisch gar nicht beeinflußt; so daß man unseren Fall nicht mit anderen analogen Fällen eines Gleichgewichtes im Dreistoffsystem, zusammengesetzt aus zwei Elektrolyten, die Mischkristalle bilden, und Wasser, vergleichen kann. In jüngster Zeit kommen die amerikanischen Forscher L. M. HENDERSON und FRANK C. KRACEK¹⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen über fraktionierte Fällung der Barium-Radium-chromate zu dem Schlusse, daß man den Prozeß der Verteilung des Radiums zwischen Kristallen und Lösung am besten als eine Erscheinung, die der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei miteinander unmischbaren Lösungsmitteln analog ist, aufzufassen hat und so dem von ihnen gebrauchten „partition factor“ D die Bedeutung einer Gleichgewichtskonstante zukommt. Die amerikanischen Autoren sprechen also dieselbe Vermutung aus, welche von uns²⁾

¹⁾ L. M. HENDERSON und FRANK C. KRACEK, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927), 738.

²⁾ VITALIS CHLOPINE, *C. r. de l'Academie de Sc. de Russie A* (1924), 101; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 143 (1925), 97.

bereits schon im Jahre 1924 aufgestellt und deren Gültigkeit in erster Annäherung bewiesen wurde, ihnen aber leider, wie es scheint, vollkommen unbekannt geblieben ist. Der „partition factor“ D ist mit der von uns gebrauchten Teilungskonstante K durch folgende einfache Beziehung verbunden: $D = \frac{K \cdot C}{d}$ (3), worin C der Gehalt eines Kubikzentimeters der gesättigten Lösung an wasserhaltigem Bariumsalz in Gramm und d das spezifische Gewicht der festen Phase bedeutet. Berechnet man nun D für die von uns untersuchten Systeme und stellt die so erhaltenen Werte mit den Angaben anderer Forscher zusammen, so ist zu ersehen, daß die von verschiedenen Forschern angewendeten Werte von D stark voneinander abweichen. So findet SCHOLL¹⁾ bei der Kristallisation der Chloride in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur $D = 4,5$, während von uns für dasselbe System bei $t^0 = 0^0$ und $t^0 = 35^0$ entsprechend D zu 5,35 bzw. 4,26 bestimmt wurde. Bei der Kristallisation der Barium-Radiumbromide in neutraler Lösung ohne Temperaturangaben fanden NIERMANN²⁾, STRONG³⁾ und SCHOLL⁴⁾ D gleich 7 bis 10. CHLOPIN und NIKITIN⁵⁾ bestimmten D für denselben Fall bei $t^0 = 0^0$ und $t^0 = 25^0$ zu 12,46 bzw. 11,83. In bromwasserstoffsaurer Lösung finden für Bromide SCHOLL und STRONG der erste bei Gehalt von HBr gleich 0,5 N und 1,0 N $D = 12,45$ bzw. 22,9 und der zweite $D = 15,3$. In letztem Falle fehlt die Angabe des Säuregehalts der Lösung. CHLOPIN und NIKITIN fanden bei $t^0 = 0^0$ und HBr = 10,11%, $D = 15,4$ und bei $t^0 = 25^0$ und HBr 6,86%, $D = 12,0$. Aus der soeben angeführten Zusammenstellung ist zu ersehen, daß die von den verschiedenen Autoren angeführten Werte für den Fraktionierungskoeffizienten oder den „partition factor“ D ziemlich stark voneinander abweichen, daß aber diese Abweichungen wie es aus unseren Daten hervorgeht, in den meisten Fällen zwanglos durch Temperatur- und Säurekonzentrationsschwankungen erklärt werden können.

Weitere Untersuchungen über die Verteilung des Radiums und anderer Radioelemente, vor allem RaD, zwischen einer festen kristallinen und einer flüssigen Phase unter möglichst verschiedenen

¹⁾ C. SCHOLL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42** (1920), 889.

²⁾ J. NIERMANN, *Journ. phys. Chem.* **24** (1920), 192.

³⁾ B. STRONG, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **43** (1921), 440.

⁴⁾ C. SCHOLL, l. c.

⁵⁾ V. CHLOPIN und NIKITIN, l. c.

Versuchsbedingungen sind in unserem Laboratorium zurzeit im Gange. Nach dem Abschlusse dieser Versuche hoffen wir noch auf die Frage über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen unendlich verdünnten festen und unendlich verdünnten flüssigen Lösungen zurückzukommen.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen.

1. Es wurde festgestellt, daß die Verteilung des Radiums zwischen festem Bariumchlorid und seiner neutralen gesättigten wäßrigen Lösung formell streng nach dem BERTHELOT-NERNST'schen Verteilungssatz erfolgt.

2. Es wurde gezeigt, daß das Teilungsverhältnis K bei konstanter Temperatur und konstanter Zusammensetzung der flüssigen Phase auch bei großen Schwankungen der relativen Mengen der beiden Lösungsmittel innerhalb der Fehlergrenzen streng konstant bleibt.

3. Es wurde gezeigt, daß die Vergrößerung der Konzentration des Radiumsalzes in weiten Grenzen ($2 \cdot 10^3$ mal) auf die Teilungskonstante K keinen Einfluß ausübt.

4. Es wurde festgestellt, daß die Teilungskonstante von der Temperatur abhängt, und zwar wurde deren Temperaturkoeffizient für das System BaCl_2 , RaCl_2 und H_2O im Intervalle der Temperatur $0^\circ - 35^\circ$ zu $-0,516$ pro Grad und im Intervalle $35^\circ - 57,5^\circ$ zu $-0,275$ pro Grad bestimmt.

5. Es wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die fraktionierte Kristallisation der Chloride und der Bromide um so erfolgreicher verläuft, je niedriger die Temperatur ist, bei der die Kristallisation vor sich geht.

Leningrad, Chemische Abteilung des Instituts für Radiumforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1927.

Zur Kenntnis der Doppelsalze der Selensäure.

VON JULIUS MEYER UND WILLI AULICH.

Mit 7 Figuren im Text.

In einer Reihe früherer Untersuchungen¹⁾ war es unternommen worden, das Verhalten der Selensäure in komplexen Salzen zu untersuchen und mit dem der Schwefelsäure zu vergleichen. Dabei wurden nur Unterschiede gradueller Art aufgefunden. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es nun, die Salze der Selensäure mit Alkalien und Erdalkalien zu studieren, um dann weitergehend entsprechende Doppelsalze zu untersuchen und mit den entsprechenden Sulfaten zu vergleichen. Im besonderen sollte sich diese Untersuchung auf das Verhalten dieser Salze gegen Wasser erstrecken, also auf Löslichkeit, Bildung von verschiedenen Hydraten usw. Weiterhin war das Auftreten von Doppelsalzen vom Typus $\text{Me}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu berücksichtigen und deren Löslichkeitsverhältnisse und Lösungsgleichgewichte festzustellen; es sollten also die Löslichkeitsisothermen der verschiedenen Salzpaare aufgenommen werden.

Zur Untersuchung wurden die Selenate des K, Na, Mg und Ca herangezogen und die Kombinationen von je zwei Salzpaaren berücksichtigt. Daraus ergab sich die Gliederung in 5 Doppelsalzsysteme: K-Mg-, Na-Mg-, K-Ca-, Na-Ca- und schließlich K-Na-Selenat. Mg-Ca-Selenat wurde nicht berücksichtigt, da auch kein entsprechendes Doppelsulfatsystem existiert.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen in diesem Gebiete sind recht spärlich. (So liegen vom Magnesiumselenat überhaupt noch keine zuverlässigen Daten vor, während die Löslichkeitsbestimmungen bei den Alkaliselenaten und dem Calciumselenat noch sehr lückenhaft und unzureichend sind. Daher erwies sich zunächst eine eingehendere Bearbeitung der einfachen Selenate als erforderlich, und es wurde mit der Darstellung größerer Mengen reiner Selenate be-

¹⁾ JUL. MEYER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **118** (1921), 1; JUL. MEYER und STATECZNY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 1; JUL. MEYER, DIRSKA u. CLEMENS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 333.

gonnen. Als Ausgangsmaterial stand uns käufliches Selen zur Verfügung, das 96—98%ig war. Es wurde in Salpetersäure aufgelöst und dann durch SO_2 unter Druck und schließlich zur Entfernung der letzten Spuren von Schwefel¹⁾ durch Hydrazinhydrat wieder ausgefällt. Die Selensäure wurde nach dem Verfahren von JUL. MEYER und MOLDENHAUER²⁾ aus dem reinen Selen mit Chlorsäure gewonnen, und zwar wurden jedesmal 300 g Selen verarbeitet.

Die Beobachtung, daß bei der Konzentration der so erhaltenen Selensäure im Vakuum stets etwas zu wenig erhalten wurde, ließ die Vermutung zu, daß die Angaben von MACALLAN und CAMERON³⁾ über die Destillierbarkeit der Selensäure vielleicht nicht ganz zutreffend waren, indem nach diesen Forschern aus wäßrigen Selensäurelösungen unter gewöhnlichem Druck bis 205° nur reines Wasser und erst darüber etwas Selensäure überdestillieren soll. Einige Destillationsversuche mit wäßrigen Selensäurelösungen verschiedener Konzentration unter gewöhnlichem und unter vermindertem Drucke ergaben aber, daß bereits bei etwa 120° in der Vorlage Selensäure nachzuweisen war, indem auf Zusatz von Salzsäure und Hydrazinhydrat rotes Selen gefällt wurde. Bei 20 mm Druck beginnt schon bei 180° in der Vorlage Selensäure aufzutreten.

Aus diesem Grunde haben wir vermieden, die Temperatur beim Konzentrieren der Selensäure über 170°/20 mm zu erhöhen. Es wurde so fast das gesamte Wasser bis zum Monohydrat der Selensäure $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgetrieben, und dieses schied sich beim Abkühlen als feste Kristallmasse ab. Die Lösung neigt stark zur Unterkühlung, und so kann man häufig bis auf 0° herabkommen, ohne daß die Ausscheidung des Monohydrats in fester Form eintritt, obwohl sein Schmelzpunkt bei + 26° liegt. Animpfen erleichtert die Erstarrung.

Eine geringe Zersetzung der Selensäure zu seleniger Säure ist leicht daran zu erkennen, daß die flüssige Säure einen gelblichen Stich hat.⁴⁾ Die auskristallisierende Selensäure ist jedoch farblos und die verunreinigende selenige Säure bleibt in der Mutterlauge zurück.

Die so erhaltene Selensäure wurde noch einige Male in größeren Mengen umkristallisiert. Schließlich waren 8,5 kg Selensäuremonohydrat vorhanden.

¹⁾ JUL. MEYER u. A. PAWLETTA, *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.* **60** (1927), 985.

²⁾ JUL. MEYER u. MOLDENHAUER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **116** (1921), 193.

³⁾ CAMERON u. MACALLAN, *Chem. News* **59** (1889), 207.

⁴⁾ JUL. MEYER u. M. LANGNER, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.* **60** (1927), 285.

Die Reinheit des Produktes wurde durch einen Vergleich des gravimetrisch ermittelten Selengehaltes mit der titrimetrisch ermittelten Acidität nachgewiesen. 25 cm³ einer Selensäurelösung, die 10 cm³ reines Monohydrat im Liter enthielt, ergaben bei der Titration gegen 0,1-n Natronlauge mit Methylorange als Indicator im Mittel 0,5163 g H₂SeO₄, die theoretisch 0,2816 g Se enthalten. 25 cm³ derselben Selensäurelösung ergaben bei der Reduktion mit Salzsäure und Hydrazinhydrat im Mittel 0,2812 g Selen, in befriedigender Übereinstimmung mit dem soeben berechneten Werte. Die Selensäure war also völlig rein.

Mit Hilfe dieser reinen Selensäure wurden nun größere Mengen der Selenate des Na, K, Ca und Mg hergestellt, indem die Carbonate in wäßriger Suspension mit H₂SeO₄ versetzt wurden. Carbonat muß dabei stets im Überschuß vorhanden sein, um die Bildung saurer Selenate zu vermeiden. Nach dem Abfiltrieren der Verunreinigungen wurden die Salze dann auskristallisiert. Die noch salzreichen Mutterlaugen färben sich häufig ein wenig rötlich bis bräunlich, weil sich unter dem reduzierenden Einflusse von Staub usw. etwas Selen bildet, das wohl kolloidal in Lösung bleibt. Zur Reinigung wurde die schwach gefärbte Mutterlauge auf das Dreifache verdünnt, aufgeköcht und mindestens 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich dann ein schwacher Hauch von Selen absetzte. Die Lösung war nach dem Filtrieren klar und farblos und lieferte beim Auskristallisieren reine Salzfraktionen.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse der untersuchten Salze und Salzpaare wurde die Abhängigkeit der Löslichkeit, des Volumens usw. von der Temperatur benutzt, wie es in bekannter Weise bereits von VAN'T HOFF, MEYERHOFFER, JAENECKE, D'ANS u. a. geschehen ist. Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurden die einfachen Selenate nur 4—6 Stunden in verschlossenen Glasfläschchen im Thermostaten geschüttelt, während es bei den Salzpaaren nötig war, mindestens 24, besser 30—35 Stunden zu schütteln. Dann wurden die Fläschchen so lange in den Thermostaten ruhig hingehängt, bis die Salze sich abgesetzt hatten und die darüberstehende Lösung klar war. Die Lösungen, vor allem die MgSeO₄-haltigen, sind nämlich stark viscos, so daß der Bodenkörper lange in Suspension gehalten wird. Die Pipetten, mit denen die Lösung herausgenommen wurde, besaßen vor der Spitze ein Filterchen, das durch einen Gummischlauch gehalten wurde. Die so herausgenommenen Proben wurden in tarierte Kölbchen gegeben und dann

quantitativ analysiert. Der Bodenkörper wurde mikroskopisch auf seine Bestandteile untersucht. Es ließ sich auf diese Weise zwar meist nur feststellen, wieviele Bodenkörper vorhanden waren, während sich über ihre chemische Zusammensetzung nichts aussagen ließ. Aber durch Kristallisation größerer Mengen unter gleichen Bedingungen konnten auch diese Bestandteile ermittelt werden. Die Gleichgewichtszustände wurden mit steigenden und fallenden Temperaturen erreicht. Die Ergebnisse sind graphisch und tabellarisch wiedergegeben und werden erstens als Gewichtsprozente in bezug auf wasserfreie Salze in der Lösung berechnet; zweitens aber war für den Vergleich mit den entsprechenden Sulfaten entsprechend dem Verfahren von VAN'T HOFF noch die Angabe in Molen, bezogen auf 1000 Mol Wasser als Lösungsmittel, erforderlich.

Die dilatometrischen Messungen wurden in dem bekannten Dilatometer von VAN'T HOFF vorgenommen, bei dem aber die Meßcapillare an die Glaskugel nicht angeschmolzen, sondern sorgfältig angeschliffen war. Die Glaskugel hatte 10 cm³ Inhalt; die Capillare war 1 m lang und hatte 0,5 mm Durchmesser. Am andern Ende war die Capillare durch einen Glashahn verschlossen, um bei jedem neuen Versuch das Zuschmelzen zu vermeiden. Capillare und Glaskugel wurden durch zwei Spiralfedern zusammengehalten. Als Füllmittel über den Salzen diente gewöhnliches Leuchtpetroleum oder Paraffinöl. Als Thermostat diente ein Becherglas von 1,5—2 Liter Inhalt.

Zur Benutzung wird die Glaskugel fast völlig mit der zu untersuchenden Substanz angefüllt, dann die Füllflüssigkeit eingebracht und durch Evakuieren von Luft befreit. Darauf wird die Capillare eingesetzt, nochmals evakuiert, worauf das Dilatometer nach Schließen des Glashahnes an der Spitze der Capillare fertig ist. Um die Dilatometerbeobachtungen zu vereinfachen, ist es empfehlenswert, die ungefähre Lage der gesuchten Umwandlungstemperaturen schon vorher durch mikroskopische Beobachtung festzustellen. Auf den Objektisch eines Mikroskopes wurde eine Kupferplatte von 3 mm Dicke aufgelegt, die in der Mitte ein genügend großes Loch für den Durchblick und seitwärts ein Loch für ein Thermometer hatte. Der über den Objektisch herausragende Teil der Kupferplatte war doppelt so stark und wurde durch eine Mikroflamme geheizt. Eine unterlegte Asbestscheibe isolierte gegen das Mikroskop. So konnte die Platte bis auf 100° erwärmt werden, ohne daß der Objektisch wärmer als 30° wurde.

Die Umwandlungstemperaturen wurden gelegentlich auch noch auf thermometrischem Wege bestimmt, indem der zu untersuchende Stoff in ein weites Probierrohr gebracht wurde, in das ein Thermometer gesteckt wurde. Man erwärmt oder kühlt ab und liest unter Rühren mit dem Thermometer zu bestimmten Zeitabschnitten die Temperatur ab. Der Umwandlungspunkt ist dann durch längere Konstanz der Temperatur ausgezeichnet.

Schließlich wurden die so gefundenen Existenzbedingungen der Salze noch durch Kristallisationsversuche zu bestätigen gesucht, indem man bei bestimmten Temperaturen z. B. im elektrischen Trockenschrank zur Kristallisation eintrocknete.

Eine oft wertvolle Ergänzung zu den Beobachtungen an wäßrigen Lösungen bieten die Versuche über Entwässerung von festen einfachen oder von Doppelsalzen, die Kristallwasser gebunden enthalten.

Die Abspaltung des Wassers wurde entweder durch Erhitzen im offenen Tiegel vorgenommen, oder die Salze wurden einige Zeit der offenen Luft ausgesetzt und festgestellt, ob eine Verwitterung eingetreten war. Für Entwässerungsversuche bei konstanten Temperaturen diente die Vakuumentwässerungspistole von R. KEMPF. Als Heizflüssigkeiten wurden Stoffe mit verschiedenen Siedepunkten verwendet. Ein weiteres Augenmerk wurde darauf gerichtet, inwieweit die entwässerten Salze hygroskopisch waren und Wasser aus der Luft wieder aufnahmen.

Einfache Selenate.

Kaliumselenat. Es wurden 500 g Kaliumcarbonat mit ungefähr 750 g Selenensäuremonohydrat neutralisiert und aufgearbeitet. Dabei wurden aus 8 Kristallisationen 780 g Kaliumselenat erhalten, deren Durchschnittsanalyse 35,70% Se und 35,34% K ergab, während sich für K_2SeO_4 35,77% Se und 35,32% K berechnet.

Über das Kaliumselenat liegen außer einer Reihe rein kristallographischer Arbeiten nur einige Untersuchungen von ÉTARD¹⁾ über Löslichkeit vor, die vervollständigt und teilweise wiederholt wurden. In Tab. 1 sind die Ergebnisse in Prozenten und in Molen zusammengefaßt und den Werten des Kaliumsulfats gegenübergestellt.

¹⁾ ÉTARD, *Compt. rend.* **106** (1888), 741; *Ann. chim. phys.* [7] **2** (1894), 550.

Tabelle 1.

Temp. t°	Kaliumselenat, K ₂ SeO ₄			Kaliumsulfat, K ₂ SO ₄		
	Gew. %	Mole K ₂ SeO ₄ auf 1000 Mol H ₂ O	Boden- körper	Gew.- %	Mole K ₂ SO ₄ auf 1000 Mol H ₂ O	Boden- körper
— 20	51,5	86,4	—	—	—	—
0	51,8	87,4	K ₂ SeO ₄	6,9	7,6	K ₂ SO ₄
10	52,2	89,0	„	8,5	9,6	„
20	52,6	90,2	„	10,0	11,5	„
25	53,3	92,6	„	10,8	12,5	„
30	53,3	92,6	„	11,5	13,4	„
40	53,5	93,5	„	13,0	15,4	„
50	54,0	95,5	„	14,2	17,1	„
60	54,2	96,0	„	15,4	18,8	„
70	54,5	97,3	„	16,6	20,6	„
80	54,8	98,2	„	17,6	22,0	„
90	—	—	„	18,6	23,6	„
100	55,0	99,4	„	19,4	24,9	„

Die Löslichkeit des Selenats übertrifft die des Sulfats erheblich, nimmt aber ebenso wie diese mit steigender Temperatur nur langsam zu. Ebenso wie beim Kaliumsulfat konnte auch beim Kaliumselenat nur das wasserfreie Salz aufgefunden werden. Anzeichen für Hydrate wurden nicht beobachtet.

Natriumselenat. Es wurden 500 g wasserfreies Natriumcarbonat mit ungefähr 850 g Selensäuremonohydrat neutralisiert. Für die Aufarbeitung der so erhaltenen Lösung ergaben sich zwei Möglichkeiten, je nachdem auf Natriumselenat-Dekahydrat oder auf Anhydrid gearbeitet werden sollte. Will man das Dekahydrat Na₂SeO₄·10H₂O erhalten, so kann man nach genügendem Einengen mit Eis abschrecken und dann kalt filtrieren. Nur muß beim Einengen beobachtet werden, daß der Bodenkörper, der sich bei der Siedetemperatur ausscheidet, beim Abkühlen größtenteils wieder in Lösung geht, da das Löslichkeitsmaximum des Natriumselenats bei ungefähr 40° liegt. Das erhaltene Dekahydrat kann zwischen Fließpapier getrocknet werden und ist zunächst recht beständig, verwittert aber bei längerem Liegen an der Luft ebenso wie das Sulfatdekahydrat.

Mehr empfiehlt sich die Gewinnung des wasserfreien Selenats, das oberhalb 40° beständig ist. Man engt die Lösungen stark ein und filtriert dann den Bodenkörper so heiß als möglich ab. Wenn die Temperatur während der ganzen Operation nicht unter 45° sinkt, so erhält man reines, einheitliches Na₂SeO₄. Das Salz wird scharf abgepreßt und zwischen Fließpapier getrocknet. Es ist nicht hygroskopisch.

Eine Durchschnittsanalyse aller Kristallisationen ergab 41,98% Se und 24,31% Na, während sich für das Anhydrid Na_2SeO_4 die Werte 41,86% Se und 24,31% Na berechnen.

Über das Natriumselenat liegen bereits einige Untersuchungen vor, die physikalisch-chemische Daten enthalten, so daß auf diese Arbeiten zurückgegriffen werden konnte. Die Löslichkeitsversuche von R. FUNK¹⁾ wurden bei einigen Temperaturen wiederholt und ergaben befriedigende Übereinstimmung. Die Werte wurden noch auf Mole Salz, bezogen auf 1000 Mol Wasser als Lösungsmittel, umgerechnet und sind in Tab. 2 enthalten und den entsprechenden Werten des Natriumsulfats gegenübergestellt.

Tabelle 2.

Temp. t°	Natriumselenat, Na_2SeO_4			Natriumsulfat, Na_2SO_4		
	Gew.- %	Mole Na_2SeO_4 auf 1000 Mol H_2O	Bodenkörper	Gew.- %	Mole Na_2SO_4 auf 1000 Mol H_2O	Bodenkörper
0	11,7	12,6	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5,1	5,4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10	—	—	„	8,3	11,4	„
15	25,0	31,7	„	—	—	„
25	36,4	54,6	„	16,0	24,2	„
32	46,0	81,1	„	33,2	63,0	„
			+ Na_2SeO_4			+ Na_2SO_4
40	45,3	78,8	Na_2SeO_4	32,5	61,0	Na_2SO_4
60	43,8	74,2	„	31,2	57,5	„
75	42,8	71,2	„	30,1	54,8	„

Die Löslichkeit des Natriumselenats ist erheblich größer als die des Sulfats. Die Änderung der Löslichkeit beider Salze mit der Temperatur ist aber bei beiden Salzen ganz ähnlich. Selbst der Knick in der Löslichkeitskurve des Sulfats, der bei 32,4° auftritt, kehrt beim Selenat fast an derselben Stelle wieder. FUNK gibt den Umwandlungspunkt des Selenatdekahydrats in das Anhydrid zu ungefähr 32° an und empfiehlt eine genauere Bestimmung auf dilatometrischem Wege, was uns aber nicht gelang, weil die Umwandlung ohne Volumänderung vor sich geht. Nach VAN'T HOFF²⁾ wandelt sich auch das Natriumsulfat ohne merkliche Volumänderung in das Dekahydrat um. Durch thermometrische Bestimmung konnte der Umwandlungspunkt des Selenats jedoch genau festgelegt werden, wie die Tab. 3 zeigt.

¹⁾ R. FUNK, *Ber. Dtsch. Chem. Gesellsch.* **33** (1900), 3697.

²⁾ VAN'T HOFF-COHEN, *Studien zur chem. Dynamik*, Amsterdam 1896.

Tabelle 3.

Nach Minuten	Temp. t°	Zunahme pro Minute	Nach Minuten	Temp. t°	Abnahme pro Minute
21	31,0	0,20	15	32,2	0,07
24	31,6	0,07	18	32,0	0,07
27	31,8	0,03	21	31,8	0,00
30	31,9	0,07	24	31,8	0,07
33	32,1	0,10	27	31,6	0,20
36	32,4		30	31,0	

Die Umwandlung vollzieht sich bei $31,8^{\circ}$; hier liegt also der Übergangspunkt des Selenat-Glaubersalzes in den Selenat-Thénardit.

Das Natriumselenat-Dekahydrat neigt ebenso wie das Sulfat leicht zur Verwitterung, und zwar wird das gesamte Wasser auf einmal ohne Auftreten von Zwischenprodukten abgespalten.

Magnesiumselenat. Es wurden 500 g Magnesiumcarbonat mit etwa 1000 g Selensäuremonohydrat neutralisiert, worauf die Lösung eingengt und unter dauerndem Rühren auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Es wurde so in zwei Fraktionen fast das gesamte Salz in einer Ausbeute von 1600 g Magnesiumselenat-Hexahydrat $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gewonnen. Die Temperatur muß während des Auskristallisierens stets über 15° gehalten werden, damit keine höheren Hydrate auftreten. Das Salz, das einigermaßen luftbeständig ist, wurde zwischen Fließpapier getrocknet und ergab bei der Analyse im Durchschnitt 28,33% Se und 8,73% Mg, während sich für die Formel $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die Werte 28,74% Se und 8,82% Mg berechnen.

Die Löslichkeitsverhältnisse beim Magnesiumselenat sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden, und es liegen bisher nur mineralogische Arbeiten von E. MITSCHERLICH¹⁾ vor, in denen die Frage des Kristallwassergehaltes gestreift wird.

Das bei Zimmertemperatur beständige Hydrat des Magnesiumselenats hat nicht wie das entsprechende Sulfat $7\text{H}_2\text{O}$, sondern nur $6\text{H}_2\text{O}$. Beim Auskristallisieren bei Zimmertemperatur erhält man aus den wäßrigen Lösungen demnach das Hexahydrat.

Die Löslichkeitswerte sind in Tab. 4 enthalten und denen des Magnesiumsulfats gegenübergestellt. In Fig. 1 sind die Löslichkeitskurven für beide Salze enthalten.

¹⁾ E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann. 11 (1827), 327.

Tabelle 4.

Temp. °	Magnesiumselenat, $\text{MgSeO}_4^1)$			Magnesiumsulfat, $\text{MgSO}_4^1)$		
	Gew. %	Mole MgSeO_4 auf 1000 Mol H_2O	Bodenkörper	Gew.-%	Mole MgSO_4 auf 1000 Mol H_2O	Bodenkörper
7,45	9,2	10,9	$\text{Eis} + \text{MgSeO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—
3,9	—	—	—	19,0	35,1	$\text{Eis} + \text{MgSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
[1,8]	16,7	21,6	$\text{MgSeO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	21,1	40,0	$\text{MgSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
—	—	—	—	(25,8; 29,0)	(52,0; 61,0)	+ $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
—	—	—	—	—	—	instabil
1,7	(31,2)	(48,7)	} instabil	—	—	—
1,5	(32,1)	(50,9)		—	—	—
[10]	23,3	32,7	$\text{MgSeO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + $\text{MgSeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	23,6	46,1	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
10	—	—	—	(27,9; 29,7)	(57,8; 63,1)	instabil
20	27,2	40,2	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	26,2	53,0	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
30	—	—	—	(30,0; 30,8)	(64,0; 66,8)	instabil
35	27,5	40,8	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	26,8	54,8	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
40	31,2	48,9	„	29,0 (31,2)	61,0 (68,0)	„
40	32,3 (33,8)	51,5 (54,9)	„	31,3	68,2	„
50	34,9	57,8	„	33,5	75,4	$\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
60	35,8	60,0	„	35,5	82,3	„

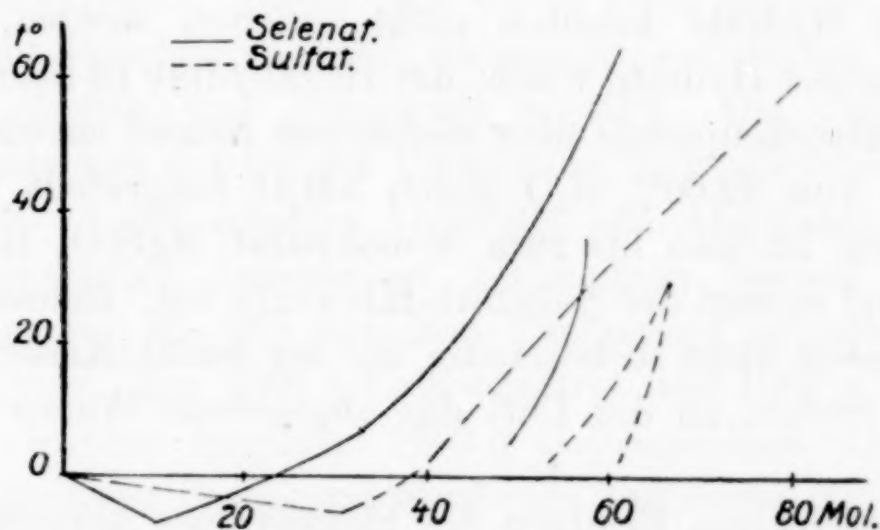


Fig. 1.

Bei den Löslichkeitsversuchen fiel es auf, daß die Werte zweier Parallelversuche durchaus nicht immer übereinstimmten; dagegen wiesen sich innerhalb derselben Versuchsreihe untereinander konstante Werte auf. Es ergab sich daraus noch eine Löslichkeitskurve, die metastabilen Hydraten entspricht. Eine weitere Stütze für diese Annahme bildet die Tatsache, daß die Unterschiede zwischen beiden Versuchsreihen sofort verschwanden, als die Lösungen miteinander gemischt, filtriert und dann wieder für sich mit neuem Bodenkörper geschüttelt wurden. Es stellte sich dann die geringere Löslichkeit — dem stabilen System entsprechend — ein.

¹⁾ Zusammensetzungen der instabilen Modifikationen in Klammern.

Die Kurvenbilder des Selenats und des Sulfats ähneln sich wiederum sehr, nur daß die beiden Löslichkeiten nicht so verschieden sind, wie bei den Na- und K-Salzen. In einigen Temperaturgebieten ist die Sulfatlöslichkeit sogar größer. Betrachtet man die Löslichkeitskurve des stabilen Magnesiumselenats, so zeigt sich bei ungefähr 8° ein scharfes Umbiegen; hier liegt der Übergangspunkt des Hexa- zum Heptahydrat. Genauer wurde dieser Punkt nicht bestimmt. Zur weiteren Bestätigung wurde eine konzentrierte Magnesiumselenatlösung auf 0° abgekühlt und durch Animpfen zur Kristallisation gebracht. Das Animpfen erfolgte durch Verwendung der aus einem Parallelversuch beim Animpfen mit Magnesiumsulfat-Heptahydrat erhaltenen Kristalle. Diese Kristalle wurden dann in der Kälte abgesaugt und dann über zerfließendem Natriumbromid im kaltgestellten Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab 26,80 und 26,66% Se und 7,82 und 7,89% Mg, während sich für das Salz $\text{MgSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 26,97% Se und 8,28% Mg berechnen. Es liegt demnach der Selenat-Reichardt tit vor.

Höhere Hydrate konnten nicht erhalten werden. Zur Darstellung niederer Hydrate wurde das Hexahydrat 18 Stunden lang in der Vakuumtrockenpistole über siedendem Benzol entwässert, wobei ein Verlust von 32,60% H_2O gleich $5\text{H}_2\text{O}$ festgestellt wurde. Die Entwässerung ist also bis zum Monohydrat $\text{MgSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor sich gegangen und es liegt der Selenat-Kieserit vor. Indessen ist dieser Selenat-Kieserit nicht so beständig wie der Sulfat-Kieserit und zieht z. B. beim Stehen an der Luft das abgegebene Wasser quantitativ wieder an.

Bei vorsichtigem Erhitzen des Hexahydrats hinterbleibt immer das Monohydrat als Rückstand und die Entwässerung geht nicht bis zum Anhydrid. Versuche, dieses Salz durch Glühen zu erhalten, schlugen fehl, da beim Glühen auch Sauerstoff und Selen entweichen.

Recht merkwürdig verhält sich das Hexahydrat im Trockenschrank, wo es 8 Stunden auf $100-110^{\circ}$ erhitzt wurde und $4\text{H}_2\text{O}$ abgab. An dieser Stelle tritt in der Entwässerung ein Stillstand ein, selbst wenn noch einige Stunden länger weiter erhitzt wurde. Beim Stehen an der Luft wird das verlorene Wasser wieder angezogen.

Einen weiteren Beweis für das Fehlen höherer Hydrate als das Heptahydrat geben die kryohydratischen Untersuchungen mit Magnesiumselenat. Der Verlauf der Erwärmung und der Abkühlung ist aus Tab. 5 zu ersehen. Das Magnesiumselenat zeigt also einen kryohydratischen Punkt bei $-7,45^{\circ}$.

Tabelle 5.

Nach Minuten	Temp. t°	Abnahme pro Minute	Nach Minuten	Temp. t°	Zunahme pro Minute
12	8,40		21	— 8,50	
15	7,35	0,35	24	— 7,90	0,20
18	5,90	0,48	27	— 7,65	0,08
21	4,20	0,57	30	— 7,60	0,02
24	2,85	0,45	33	— 7,55	0,02
27	2,10	0,25	36	— 7,50	0,02
30	1,25	0,28	39	— 7,45	0,02
33	0,05	0,40	42	— 7,5	0,00
36	— 1,25	0,43	45	— 7,40	0,02
39	— 2,40	0,38	48	— 5,50	0,63
42	— 3,95	0,52	51	— 3,60	0,63
45	— 5,80	0,62	54	— 2,00	0,53
48	— 7,35	0,52	57	± 0,00	0,67
51	— 7,45	0,03	60	1,30	0,43
54	— 7,45	0,00	63	2,80	0,50
57	— 7,50	0,02	66	4,65	0,62
60	— 8,30	0,27	69	7,10	0,82
63	— 10,25	0,65	72	9,70	0,87

Calciumselenat. Dieses Salz wurde nicht aus CaCO_3 , sondern aus dem leicht löslichen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dargestellt, aus dessen Lösung das CaSeO_4 bei Zusatz von Selensäure ausfällt. Die Befreiung des Calciumselenats von der bei der Umsetzung freigewordenen Salpetersäure geschieht durch scharfes Absaugen und Abpressen und nachfolgendes mehrfaches Auswaschen mit heißem Wasser. Wird das Produkt dann bei 60—80° zwischen Fließpapier getrocknet, so ist es genügend rein. Aus 1000 g Calciumnitrat und 1000 g Selensäuremonohydrat wurden ungefähr 1250 g Calciumselenat-Dihydrat erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde ein Teil dieses Produktes kalt in Wasser gelöst und filtriert, worauf das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt wurde. Da die Löslichkeit des Calciumselenats mit steigender Temperatur abnimmt, so wurde möglichst heiß vom abgeschiedenen Calciumselenat abfiltriert und dieses scharf abgepreßt. Die weitere Trocknung erfolgt am besten zwischen Fließpapier bei 60—80°. Eine Durchschnittsanalyse ergab 36,17% Se und 18,32% Ca, während sich für das Salz $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 36,12% Se und 18,27% Ca berechnen.

Von diesem Selenat-Gips wurde zunächst eine Löslichkeitskurve aufgenommen, da die in einer Untersuchung von ÉTARD¹⁾ vorgefundenen Werte nicht genügten und unsicher zu sein schienen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 und in Fig. 2 wiedergegeben.

¹⁾ ÉTARD, *Ann. chim. phys.* 2 [7] (1894), 551.

Tabelle 6,

Temp. t°	Calciumselenat, CaSeO_4			Calciumsulfat, CaSO_4		
	Gew. %	Mole CaSeO_4 auf 1000 Mol H_2O	Bodenkörper	Gew.- %	Mole CaSO_4 auf 1000 Mol H_2O	Bodenkörper
0	7,52	7,99	$\text{CaSeO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,1766	0,232	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
10	7,55	8,03	„	0,1926	0,254	„
15	7,63	8,12	„	—	—	—
18	7,65	8,15	„	—	—	—
21	7,15	7,57	„	—	—	—
25	6,88	7,26	„	0,2085	0,276	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
30	6,84	7,22	„	0,2095	0,277	„
35	6,81	7,18	„	—	—	—
40	6,26	6,57	„	0,2108	0,278	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
50	5,89	6,15	„	—	—	—
60	5,63	5,85	„	0,1996	0,264	CaSO_4

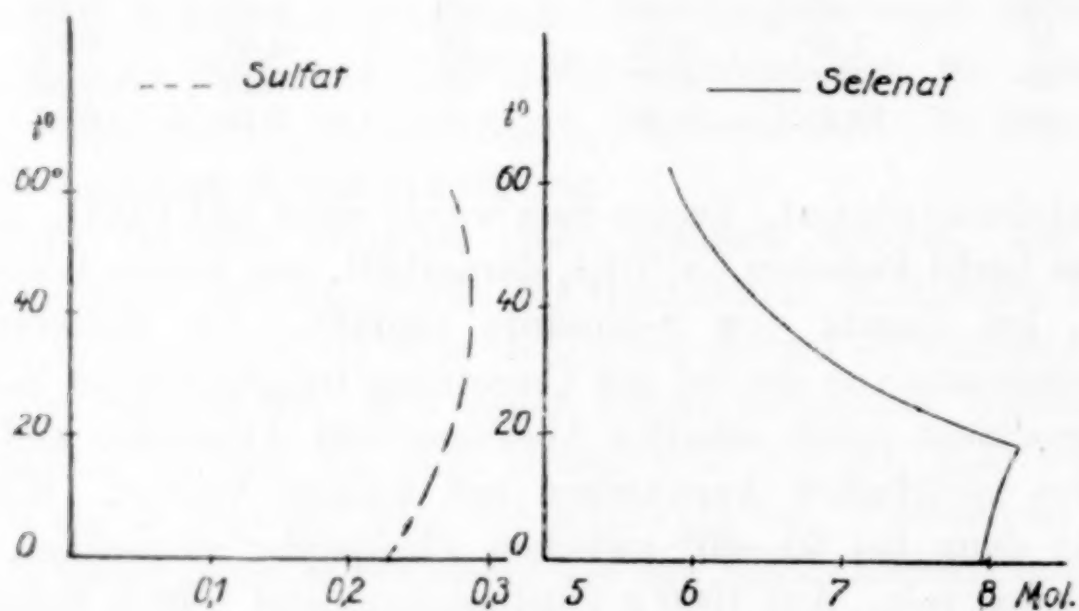


Fig. 2.

Die Selenatkurven zeigen einen etwas anderen Verlauf als die entsprechenden Sulfatkurven. Denn erstens ist die Löslichkeit des Calciumselenats um vieles größer als die des Sulfats; zweitens aber zeigt sich beim Selenat eine viel erheblichere Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur. Merkwürdig ist das bei 18° auftretende Löslichkeitsmaximum, das einen scharfen Knick bildet und auf eine Umwandlung hindeuten könnte. Jedoch ist als Bodenkörper stets nur das Dihydrat festgestellt worden. Beim Calciumsulfat findet sich zwar auch ein Maximum und zwar bei 38° , aber es ist sehr schwach ausgeprägt, da sich die Löslichkeit des Sulfat-Gipses von 0° bis 60° nur um $0,035\%$ ändert.

Auch bei der Bestimmung des kryohydratischen Punktes, der bei $-0,6^{\circ}$ gefunden wurde, konnte nur das Dihydrat als Bodenkörper nachgewiesen werden. Die Siedetemperatur der gesättigten

Calciumselenatlösung liegt bei 100,50°, und auch hier war nur das Dihydrat vorhanden. Durch trockene Entwässerung konnten indessen noch andere Hydrate aufgefunden werden.

Die Untersuchungen galten zunächst einer dem Stuckgips analogen Form, einem Calciumselenat-Halbhydrat. Eine Entwässerung des festen Dihydrates mit konzentrierter Salpetersäure, mit wasserfreiem Alkohol, durch Erhitzen in der Vakuumtrockenpistole über siedendem Benzol oder Toluol konnte nicht erreicht werden. Beim Kochen des Dihydrates unter Eisessig am Rückflußkühler während 6 Stunden wurde dann das Halbhydrat erhalten. Es wurde gut abgepreßt, mit absolutem Alkohol gewaschen und einige Tage im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die Analyse des Produktes ergab 41,27 und 41,00% Se und 20,80 und 20,60% Ca, während sich für das Halbhydrat $\text{CaSeO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ die Werte 41,19% Se und 20,84% Ca berechnen.

Das so erhaltene Halbhydrat, der Selenat-Stuckgips, ist im Gegensatz zum kristallinen Dihydrat pulverig und wohl mikrokristallin. Es bindet wie das Calciumsulfat-Halbhydrat mit Wasser rasch ab und erhärtet unter Rückbildung des Dihydrates, das mit Wasser nicht abzubinden vermag.

Wird das Dihydrat in der Trockenpistole über Xylol entwässert, so verliert es das gesamte Wasser und es bleibt der Selenat-Anhydrit zurück. Nach sechsstündigem Erhitzen hatte das Dihydrat 16,5% Wasser verloren, während dem Übergang des Dihydrates in das Anhydrit ein Verlust von 16,43% H_2O entspricht. Der Rückstand enthielt 43,23% Se und 21,33% Ca, während dem CaSeO_4 43,22% Se und 21,86% Ca entsprechen.

Beim Erhitzen des Calciumselenat-Dihydrates im offenen Tiegel gehen wechselnde Mengen von Wasser, Sauerstoff und Selen fort. Das erhaltene Produkt erhärtet mit Wasser erst nach einigen Tagen und verhält sich demnach wie Estrich-Gips. Calciumselenat ist also als Glührückstand nicht bestimmbar, sondern muß dazu in das Sulfat übergeführt werden. Damit im Einklang stehen auch die Beobachtungen von LENHER und KAO¹⁾, denen es nicht gelang, Calciumselenat durch Abrösten des Selenites an der Luft zu erhalten, während sie bei den Alkaliseleniten Erfolg hatten.

Auch das Calciumselenat-Halbhydrat läßt sich in der Trockenpistole über siedendem Xylol nach mehreren Tagen zum Anhydrit

¹⁾ V. LENHER und KAO, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 1521.

entwässern, während das Erhitzen im offenen Tiegel wieder zu unbestimmten estrichgipsähnlichen Produkten führt.

Interessant war es nun festzustellen, in welcher Weise das abgespaltene Wasser von den Stoffen wieder aufgenommen wurde.

Halbhydrat wurde mit Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, wobei quantitativ das Dihydrat zurückerhalten wurde. Dann wurde das Halbhydrat in einer offenen Schale der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt; dabei wurde nach 6 Tagen eine Gewichtszunahme beobachtet, die 1 Mol H_2O entsprach. Hierbei blieb die Wasseraufnahme stehen, wie Kontrollwägungen nach 2 und 4 Wochen zeigten. Die Analyse deutete auf ein Hydrat von der Formel $\text{CaSeO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe Produkt wurde auch aus dem Anhydrit beim Stehen an der Luft erhalten: auch hier wurden nur 1, H_2O aufgenommen.

Die Angaben von v. HAUER¹⁾, wonach das Dihydrat beim Erhitzen auf 100° bis zu diesem Hydrat $\text{CaSeO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ entwässert werden sollte, konnten jedoch nicht bestätigt werden.

Doppelselenate.

Für die Untersuchung der Doppelselenate wurden dieselben Gesichtspunkte zugrunde gelegt, die bei den einfachen Selenaten maßgebend waren. Da auf diesem Gebiete bisher noch keine Arbeiten vorliegen, so wurden als Grundlagen für weitere Untersuchungen die Löslichkeitsisothermen bei 25° festgelegt. Die dabei erhaltenen Hinweise für das Auftreten oder Ausbleiben von erwarteten Doppelselenaten wurden durch Kristallisationsversuche weiter verfolgt und für die Darstellung der Doppelsalze ausgewertet. In weiteren Untersuchungen wurden dann diese Stoffe in bezug auf Zusammensetzung, Beständigkeit und Umwandlung näher charakterisiert.

Zur Aufstellung der Löslichkeitsisothermen wurden die gesättigten Lösungen von jedem Einzelsalz für sich mit steigenden Mengen der zweiten Komponente geschüttelt, und es wurde für jeden Fall die Zusammensetzung der Lösung ermittelt.

Es wurde z. B. gesättigte Kaliumselenatlösung mit Magnesiumselenat geschüttelt, wobei in üblicher Weise zwei Parallelversuche angesetzt wurden, bei denen die Gleichgewichtstemperatur von unten und von oben erreicht wurde. Für die Erkennung etwa eintretender Verzögerungserscheinungen ist dies Verfahren von größtem Werte.

¹⁾ v. HAUER, *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 214.

Die Probeentnahme erfolgte wieder mit der Filterpipette; dann wurde die Einwage aus dem Kölbchen in den Selenbestimmungsapparat von JANNEK gespült und der Gesamt-Selengehalt gefunden. Bei der Analyse stellte es sich als zweckmäßig heraus, die durch Waschwasser stark verdünnte Probe vor der Reduktion des Selenates durch Salzsäure erst durch Einengen im Apparate auf wenige Kubikzentimeter zu konzentrieren.

Aus dem Filtrat vom Selen wurde das Mg als Pyrophosphat und das K als Perchlorat bestimmt. Ca und Na wurden als Sulfate gewogen. Aus den für die Metalle gefundenen Zahlen konnte auf die entsprechenden Selenate zurückgerechnet werden, wobei die Gesamt-Selenbestimmung als nützliche Kontrolle diente. In einigen Fällen wurde das Ca als Oxalat titrimetrisch bestimmt und die zweite Metallkomponente durch Bezugnahme auf den Gesamt-Selengehalt rechnerisch gefunden.

Die so gefundenen Werte wurden von jeder Komponente für sich auf Prozente der Lösung berechnet und in Tabellenform zusammengefaßt; außerdem enthalten die Tabellen noch die Löslichkeiten, umgerechnet auf Mole Salz in 1000 Molen Wasser als Lösungsmittel.

Kaliumselenat-Magnesiumselenat-Wasser. Die 25°-Isotherme ist in Tab. 7 und in Fig. 3 wiedergegeben.

Tabelle 7.

Nr.	Gewichtsprozente der Lösung			Gelöste Mol in 1000 Mol H ₂ O		Bodenkörper
	K ₂ SeO ₄	MgSeO ₄	H ₂ O	K ₂ SeO ₄	MgSeO ₄	
1	53,3	—	46,7	92,6	—	K ₂ SeO ₄
2	51,13	0,56	48,31	86,1	1,3	„
3	50,58	0,63	48,79	84,4	1,4	„
4	47,31	0,89	51,80	74,3	1,9	K ₂ SeO ₄ + Schönit
5	38,50	2,12	59,38	52,8	3,9	Schönit
6	30,24	5,44	64,32	38,2	9,1	„
7	21,83	11,40	66,77	26,6	18,4	„
8	21,40	11,48	67,12	25,9	18,4	Schönit + MgSeO ₄ · 6 H ₂ O
9	19,95	12,90	67,15	24,2	20,6	MgSeO ₄ · 6 H ₂ O
10	19,59	13,37	67,04	23,8	21,5	„
11	5,82	24,36	69,82	6,8	37,5	„
12	—	27,5	72,5	—	40,8	„

Im Verlauf der Selenatkurve zeigen sich zwei deutliche Richtungsänderungen bei C und D. Diesen beiden Punkten entsprechen die Lösungen Nr. 4 und 8 in Tab. 7.

AC entspricht der Sättigung der Lösung am Kaliumselenat, BD der an Magnesiumselenat allein. CD ist die Sättigungsgrenze an Doppelselenat. In Punkt C ist die Lösung demnach gesättigt an Kaliumselenat und Doppelsalz, in D entsprechend an Magnesiumselenat und Doppelsalz.

Für die Gewinnung des Doppelsalzes ist nun die Konzentration einer Lösung an den beiden Komponenten so zu wählen, daß man beim Einengen bei 25° eine Ausscheidung von Doppelsalz ohne eines

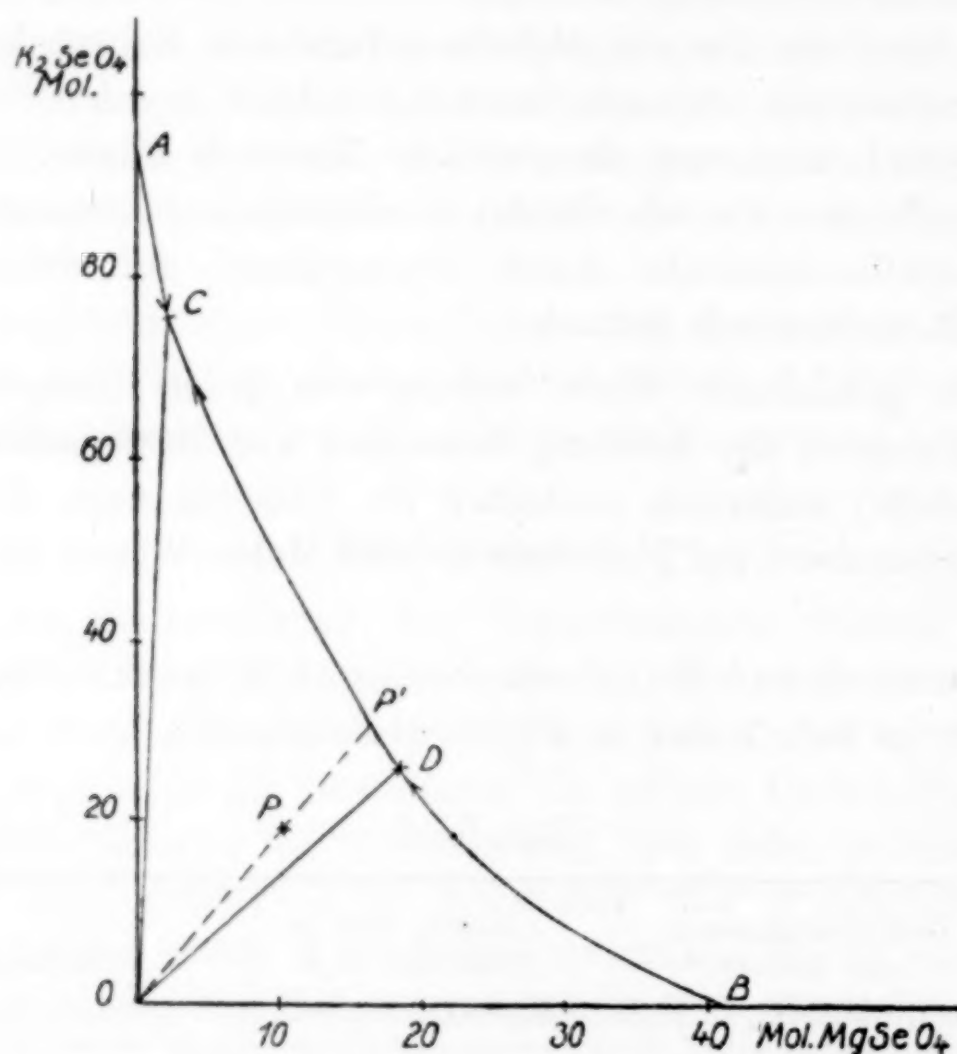


Fig. 3.

der beiden Einzelsalze erhält. Es ist leicht einzusehen, daß die Zusammensetzung durch einen Punkt innerhalb des Dreieckes OCD wiedergegeben wird. Wird etwa durch Punkt P die Zusammensetzung der gesuchten Lösung wiedergegeben, dann entspricht dem Vorgang des Einengens graphisch die Gerade OP . Beim Schnittpunkt P' dieser Geraden mit der Löslichkeitskurve CD wird die Doppelsalzausscheidung beginnen, die nun einer Bewegung auf CD in der Richtung C entspricht. Daß die Änderung in der Zusammensetzung der Lösung nicht in der Richtung auf D vor sich geht, folgt aus der Regel, daß die Lösung sich beim Auskristallisieren immer

mehr von derjenigen entfernt, die am auskristallisierenden Stoff allein gesättigt ist. Für die Wahl des Punktes *P* folgt daraus, daß er möglichst nahe an *O D* liegen muß, damit die Verunreinigung des Doppelsalzes durch K_2SeO_4 möglichst hinausgeschoben wird.

Selenat-Schönit. Unter diesen Gesichtspunkten wurden 20 g Kalium- und 15 g Magnesiumselenat-Hexahydrat in Wasser gelöst und bei 25° eingengt. Es wurden klare, durchsichtige Kristalle erhalten, die einheitlich aussahen. Die Analyse ergab 31,6% Se, 4,7% Mg und 15,8% K, während dem Doppelsalze $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 31,89% Se, 4,89% Mg und 15,74% K entsprechen. Das entstandene Produkt war also der erwartete Selenat-Schönit, der dem Sulfat-Schönit in jeder Beziehung entspricht.

Selenat-Leonit. Es wurde nun versucht, aus dem Selenat-Schönit auch die niedrigere Hydratstufe, den Selenat-Leonit oder Selenat-Kaliastakanit darzustellen. Der Umwandlungspunkt der beiden Doppelsalze ineinander wurde dilatometrisch zu 33,1° bestimmt. Daher wurde der Selenat-Schönit in einen Trockenschrank von 40° gebracht, wobei einheitlich der gesuchte Selenat-Leonit zurückblieb. Die Analyse des neuen Doppelsalzes ergab 34,51% Se, 5,4% Mg und 17,2% K, während dem Doppelsalze $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 34,36% Se, 5,28% Mg und 16,96% K zukommen.

Natriumselenat-Magnesiumselenat-Wasser. Es wurde die 25°-Isotherme des Systems aufgenommen. Die Löslichkeitswerte sind in Tab. 8 wiedergegeben. Ein Doppelsalz läßt sich aus der zugehörigen Kurve 4 nicht erkennen.

Tabelle 8.

Nr.	Gewichtsprozente der Lösung			Gelöste Mol in 1000 Mol H_2O		Bodenkörper
	Na_2SeO_4	$MgSeO_4$	H_2O	Na_2SeO_4	$MgSeO_4$	
1	36,4	—	63,6	54,6	—	$Na_2SeO_4 \cdot 10 H_2O$
2	33,24	8,28	58,48	54,0	15,2	"
3	31,22	10,66	58,12	51,2	19,7	$Na_2SeO_4 \cdot 10 H_2O \cdot$ $MgSeO_4 \cdot 6 H_2O$
4	28,76	15,18 ?	56,06	48,9	29,0 ?	$MgSeO_4 \cdot 6 H_2O$
5	24,32	14,36	61,32	37,8	25,1	"
6	20,11	16,98	62,91	30,43	29,0	"
7	17,20	18,30	64,50	25,4	30,5	"
8	14,36	19,90	65,74	20,8	32,4	"
9	12,32	20,20	67,48	17,4	32,3	"
10	—	27,5	72,5	—	40,8	"

Die untere Existenzgrenze des erwarteten Selenat-Astrakanits $Na_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ muß also wohl über 25° liegen. Als Boden-

körper bei 25° wurden nur Natriumselenat-Dekahydrat und Magnesiumselenat-Hexahydrat festgestellt. Der Umwandlungspunkt eines Gemisches von Natriumselenat und Magnesiumselenat in

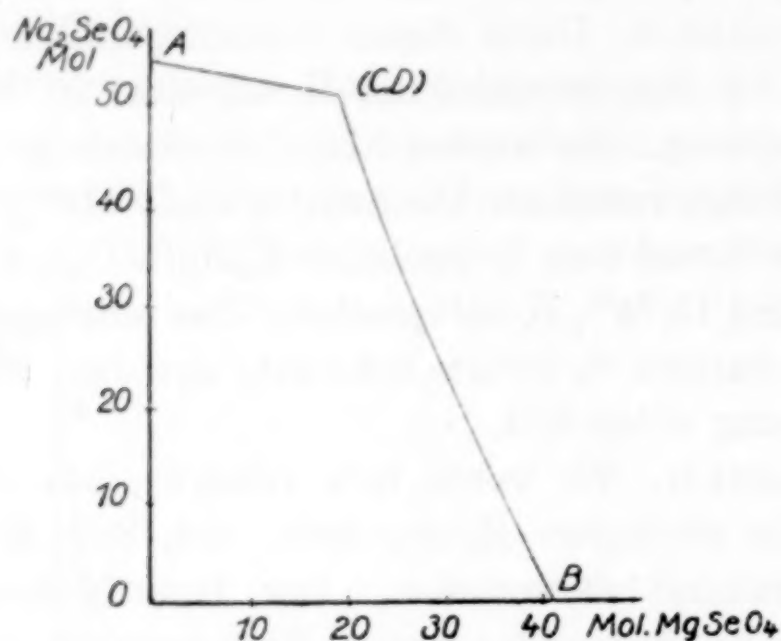


Fig. 4.

Selenat-Astrakanit wurde auf thermometrischem Wege zu 28,1° ermittelt.

Kaliumselenat-Calciumselenat-Wasser. Die Löslichkeitswerte bei 25° sind in Tab. 9 und Fig. 5 niedergelegt.

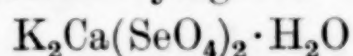
Tabelle 9.

Nr.	Gewichtsprocente der Lösung			Gelöste Mol in 1000 Mol H ₂ O		Bodenkörper
	K ₂ SeO ₄	CaSeO ₄	H ₂ O	K ₂ SeO ₄	CaSeO ₄	
1	53,3	—	46,7	92,6	—	K ₂ SeO ₄
2	43,05	1,12	55,83	73,4	1,97	K ₂ SeO ₄ + K ₂ Ca(SeO ₄) ₂ · 2 H ₂ O
3	35,42	3,24	61,34	46,9	5,2	K ₂ Ca(SeO ₄) ₂ · 2 H ₂ O
4	31,52	5,26	63,22	40,6	8,2	K ₂ Ca(SeO ₄) ₂ · 2 H ₂ O + CaSeO ₄ · 2 H ₂ O
5	26,18	5,78	68,04	31,3	8,4	CaSeO ₄ · 2 H ₂ O
6	19,29	5,56	75,15	20,9	7,3	„
7	17,90	6,22	75,88	19,2	8,1	„
8	16,43	6,42	77,15	17,3	8,2	„
9	13,62	6,67	79,71	13,9	8,2	„
10	—	6,88	93,12	—	7,3	„

Die Löslichkeitskurve zeigt ein deutliches Doppelsalzgebiet, das sich von C bis D erstreckt. Die Untersuchung der Bodenkörper bestätigte diesen Befund. Zur Reindarstellung des Doppelsalzes wurden 30 g Kalium- und 4 g Calciumselenat klar in Wasser aufgelöst und

dann bei 25° eingengt. Es gelang so, einheitliche Kristalle zu bekommen, die schräg abgestumpfte, kleine Prismen bildeten. Die Analyse ergab 35,6% Se, 8,9% Ca und 17,9% K, während dem Doppelsalz $K_2Ca(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 35,94% Se, 9,09% Ca und 17,75% K entsprechen.

Es tritt also nicht das entsprechend dem Sulfatsystem erwartete Monohydrat, sondern ein Dihydrat auf. Auch durch vorsichtiges Entwässern gelang es uns nicht, den Selenat-Syngenit



zu erhalten, da bei wenig erhöhter Temperatur bereits Zerfall und Entmischung eintrat. Als obere Grenze des Doppelselenats wurde eine Temperatur von ungefähr 60° ermittelt.

Natriumselenat-Calciumselenat-Wasser. Die Löslichkeitsisotherme dieses Systems bei 25° ist in Tab. 10 und in Fig. 6 wiedergegeben.

Tabelle 10.

Nr.	Gewichtsprocente der Lösung			Gelöste Mol in 1000 Mol H_2O		Bodenkörper
	Na_2SeO_4	$CaSeO_4$	H_2O	Na_2SeO_4	$CaSeO_4$	
1	36,4	—	63,6	54,6	—	$Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$
2	35,61	2,17	62,2	54,5	3,43	Na_2SeO_4
3	33,62	2,32	64,06	50,0	3,6	$+ Na_2Ca(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$
4	30,01	2,86	67,13	42,6	4,2	$Na_2Ca(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$
5	27,98	3,33	68,69	38,8	4,8	$Na_2Ca(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$
6	20,59	4,24	75,17	26,1	5,6	$+ CaSeO_4 \cdot 2H_2O$
7	17,51	4,79	77,70	21,5	6,1	$CaSeO_4 \cdot 2H_2O$
8	16,17	4,94	78,89	19,5	6,2	„
9	10,55	5,77	83,68	12,0	6,8	„
10	—	6,88	93,12	—	7,26	„

Es zeigt sich ein ausgeprägtes Doppelsalzgebiet, das von den Zusammensetzungen Nr. 2 und 5 der Tab. 10 begrenzt wird.

Bei den Löslichkeitsversuchen fiel es auf, daß das Natriumselenat nicht als Dekahydrat, sondern als Anhydrid am Boden lag.

Der Schmelzpunkt des Natriumselenat-Dekahydrats ist also durch den Zusatz von Calciumselenat herabgedrückt worden. Das entspricht völlig der Auffassung des Umwandlungspunktes als einer Art Schmelzpunkt. Es handelt sich um eine Erscheinung, die der Schmelzpunktserniedrigung des Eises durch Salzlösungen an die Seite zu stellen ist. Der Salzzusatz erniedrigt in beiden Fällen die Schmelztemperatur unter Bildung von Wasser, wobei es gleich bleibt, ob das Wasser aus dem Eis oder aus dem Salzhydrat stammt.

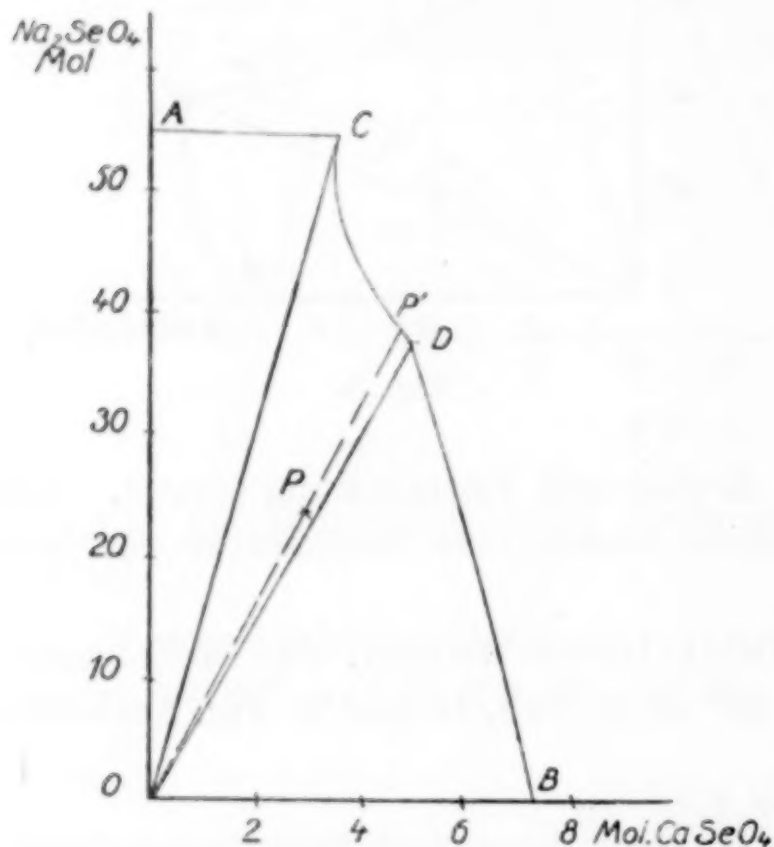


Fig. 6.

Zur genaueren Bestimmung des in Frage kommenden Doppelsalzes wurden 25 g Natriumselenat und 3 g Calciumselenat in Wasser klar aufgelöst und dann bei 25° eingeeengt. Es kristallisierten feine Nadeln aus, die einheitlich waren und isoliert wurden. Sie wurden im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Die Analyse ergab einen Gehalt von 38,9% Se, 10,0% Ca und 11,0% Na. In guter Übereinstimmung damit enthält das Doppelsalz

$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 38,78% Se, 9,81% Ca und 11,26% Na. Es war also nicht das wasserfreie Doppelsalz, der Selenat-Glauberit $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SeO}_4)_2$, entstanden, sondern das Dihydrat. Wird dieses Salz aber eine Stunde im Trockenschrank auf etwa 100° erhitzt, so gehen die beiden Moleküle Kristallwasser quantitativ fort und man erhält dann den Selenat-Glauberit.

Kaliumselenat-Natriumselenat-Wasser. Zur Vervollständigung unsrer Untersuchungen wurde auch die Löslichkeitsisotherme dieses Systems bei 25° aufgestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 und in Fig. 7 wiedergegeben.

Ein Doppelsalz wurde nicht beobachtet. Es fiel auf, daß auch in diesem System das Natriumselenat nicht als Dekahydrat, sondern als Anhydrid am Boden liegt. Der Schmelzpunkt des Gemisches wurde zu 20,2° bestimmt. Die Darstellung eines Selenat-Glauberits

Tabelle 11.

Nr.	Gewichtsprozent. Lösung			Gelöste Mol in 1000 Mol H ₂ O		Bodenkörper
	K ₂ SeO ₄	Na ₂ SeO ₄	H ₂ O	K ₂ SeO ₄	Na ₂ SeO ₄	
1	53,3	—	46,7	92,2	—	K ₂ SeO ₄
2	45,20	7,21	47,59	77,2	14,4	"
3	37,72	12,76	49,52	61,8	24,5	"
4	30,02	19,90	50,08	48,8	37,6	"
5	26,80	25,36	47,84	45,58	50,48	"
6	23,24	28,52	48,24	39,2	56,5	"
7	21,86	31,29	46,85	37,96	63,6	K ₂ SeO ₄ + Na ₂ SeO ₄
8	19,87	31,78	48,35	33,43	62,6	Na ₂ SeO ₄
9	17,42	32,34	50,24	27,7	60,0	"
10	—	36,4	63,6	—	54,6	Na ₂ SeO ₄ · 10H ₂ O

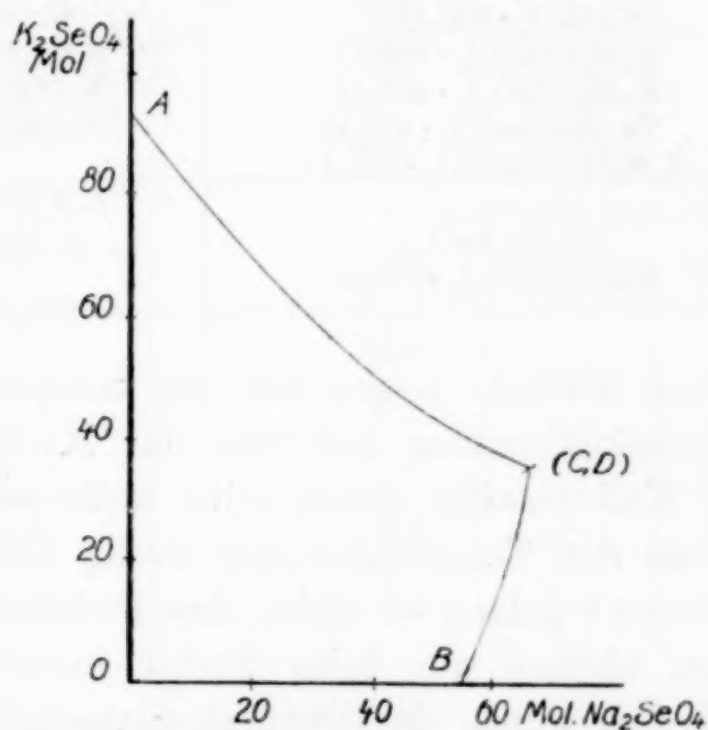


Fig. 7.

Na₂K₄(SeO₄)₃ gelang auch durch Änderung der Versuchsbedingungen bisher nicht. Es traten stets heterogene Gemische der beiden Komponenten auf, die kaum als Mischkristalle anzusehen sind. Diese Erfahrungen bestätigen die Beobachtungen in der Sulfatreihe, wo eine konstante Zusammensetzung des Glaserits erst bei Gegenwart von Natriumchlorid auftritt.¹⁾

Zusammenfassung.

In Tab. 12 wird eine Zusammensetzung der untersuchten Selenat- und der bekannten Sulfatsysteme gegeben, und man erkennt leicht die einander entsprechenden Salze und Doppelsalze.

¹⁾ VAN'T HOFF, Ozeanische Salzablagerungen, S. 34.

Tabelle 12.

	-Selenat	-Sulfat
Kalium- Natrium-	K_2SeO_4 Na_2SeO_4 $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ —	K_2SO_4 Na_2SO_4 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$
Magnesium-	— $MgSeO_4 \cdot 1H_2O$ $MgSeO_4 \cdot 2H_2O$ $MgSeO_4 \cdot 6H_2O$ $MgSeO_4 \cdot 7H_2O$ —	$MgSO_4$ $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ — $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $MgSO_4 \cdot 12H_2O$
Calcium-	$CaSeO_4$ $CaSeO_4 \cdot 0,5 H_2O$ $CaSeO_4 \cdot 1,5 H_2O$ $CaSeO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$ $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
K-Mg-	$K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Na-Mg-	$Na_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
K-Ca-	$K_2SeO_4 \cdot CaSeO_4 \cdot 2H_2O$ —	— $K_2Ca(SeO_4)_2 \cdot H_2O$
Na-Ca-	$Na_2Ca(SeO_4)_2$ $Na_2Ca(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$Na_2Ca(SO_4)_2$ —
K-Na-	—	$2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$

Die einfachen Selenate zeigen mit den entsprechenden Sulfaten weitgehende Übereinstimmung auf; nur das Kaliumselenat fällt gegenüber dem Kaliumsulfat durch seine außerordentliche Löslichkeit auf, die von der Temperatur nur wenig abhängig ist. Beim Magnesiumselenat gelang es nicht, das Dodekahydrat zu fassen, dagegen wurden ebenso wie beim Sulfat instabile Systeme beobachtet. Außerdem wurde ein Dihydrat dargestellt, dessen Löslichkeitsverhältnisse jedoch nicht weiter untersucht wurden. Beim Calciumselenat wurde außer dem Halbydrat noch ein 1,5-Hydrat gewonnen. Natriumselenat verhält sich in jeder Beziehung wie das Natriumsulfat.

Bei der Untersuchung der Doppelselenate zeigte es sich, daß die Selensäure ebenso wie die Schwefelsäure Neigung zur Bildung von Doppelsalzen hat und im allgemeinen dieselben Typen auftreten.

Infolge der großen Löslichkeit des Kaliumselenats zeigt sich jedoch im System Kalium-Magnesiumselenat das umgekehrte Bild wie bei den Sulfaten. Dies war auch zu erwarten, weil bei den Selenaten das Kaliumsalz wesentlich löslicher als das Magnesiumsalz ist, während sich die Sulfate gerade umgekehrt verhalten. Infolgedessen liegt das Doppelsalzgebiet im vorliegenden Falle näher an dem Sättigungsgebiet für Kalium als dem leichter löslichen Salze; beim Sulfat liegt es dagegen näher am Magnesium.

Zur besseren Übersicht sind in Tab. 13 für alle Selenat- und Sulfatsysteme noch die Fixpunkte der konstanten Lösungen zusammengefaßt.

Tabelle 13.

Bei 25° Sättigung an:	Auf 1000 Mol H ₂ O in Mol			
	K ₂ SeO ₄	Na ₂ SeO ₄	MgSeO ₄	CaSeO ₄
Kaliumselenat	92,6	—	—	—
Natriumselenat	—	54,6	—	—
Magnesiumselenat	—	—	40,8	—
Calciumselenat	—	—	—	7,3
K-Selenat und Schönit	74,3	—	1,9	—
Mg-Selenat und Schönit	25,9	—	18,4	—
Na-Selenat und Mg-Selenat	—	51,2	19,7	—
K ₂ SeO ₄ + K ₂ Ca(SeO ₄) ₂ · 2H ₂ O	73,4	—	—	2,0
CaSeO ₄ · 2H ₂ O + (SeO ₄) ₂ · 2H ₂ O	40,6	—	—	8,2
Na ₂ SeO ₄ + Na ₂ Ca(SeO ₄) ₂ · 2H ₂ O	—	54,5	—	3,4
CaSeO ₄ · 2H ₂ O + (SeO ₄) ₂ · 2H ₂ O	—	38,8	—	4,8
K ₂ SeO ₄ + Na ₂ SeO ₄	38,0	63,6	—	—

Bei 25° Sättigung an:	Auf 1000 Mol H ₂ O in Mol			
	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄
Kaliumsulfat	12,5	—	—	—
Natriumsulfat	—	24,2	—	—
Magnesiumsulfat	—	—	54,8	—
Calciumsulfat	—	—	—	0,35
K-Sulfat und Schönit	17	—	22	—
Mg-Sulfat und Schönit	5,5	—	58,5	—
K ₂ SO ₄ , Syngenit	12	—	—	—
CaSO ₄ , Syngenit	3,3	—	—	0,25

Breslau, Anorganische Abteilung des chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1928.

Über das Vorkommen von Jod in Phosphatlagern.

VON ERNST WILKE-DÖRFURT, JULIUS BECK UND GASTON PLEPP.

Mit einer Figur im Text.

Für die Entstehung von Phosphatlagern sind im chemischen Erdgeschehen hauptsächlich zwei Möglichkeiten gegeben: einmal können phosphathaltige Urgebirgsminerale, wie Apatit, als verwitterungsbeständigster Anteil zusammengeführt sein zu einer Lageranhäufung von Calciumphosphat; andererseits kann der eiweißgebundene und der in der Gerüstsubstanz festgelegte Phosphor aus Pflanzen und Tieren nach ihrer Verwesung wieder zu phosphorsaurem Kalk mineralisiert worden sein. Lagerstätten der ersten Art nennen wir mineralogen, solche der zweiten organogen.

In vielen Fällen wird die geologische Betrachtung ohne weiteres die eine oder die andere Entstehungsart für ein bestimmtes Phosphatlager als sicher hinstellen können. Zuweilen aber scheint das nicht möglich zu sein, und in solchen Fällen kann, wie wir gefunden zu haben meinen, die chemische Untersuchung einer Lagerstätte auf ihren Gehalt an Jod hin aushelfen. Dies für die Lebensprozesse offenbar sehr wichtige Element fanden wir regelmäßig in Phosphatlagern, deren organogene Bildung angenommen werden darf. An anderer Stelle hat der eine von uns (W-D) den Jodgehalt der Kohle-, der Salpeter- und der Phosphatlager miteinander in Beziehung gebracht¹⁾, und im nachstehenden teilen wir die Ergebnisse gemeinsamer Studien über den Jodgehalt von Lagerphosphaten mit. Die Auswahl des Versuchsmaterials war uns gegeben durch die Natur dieser Produkte als Rohstoffe für die Fabrikation von Düngerphosphaten, sie ist also chemisch-technisch und nicht geologisch-mineralogisch getroffen.

Von vornherein erschien es nicht ausgeschlossen, daß Jod auch in mineralogenen Phosphaten auftreten könnte. Es war nicht bekannt, ob das Jod nicht auch, wie die beiden ersten Elemente der Halogenreihe, das Fluor und das Chlor, in das Calciumphosphat-

¹⁾ *Lieb. Ann.* 453 (1927), 298.

molekül eintreten und dann in der Zusammensetzung eines jodhaltigen Apatits $\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{J})(\text{PO}_4)_3$ als jodführendes Mineral sowohl im Urgestein, wie auch dann in Phosphatlagerstätten, auftreten kann. Die Frage „gibt es einen Jodapatit?“ zu bearbeiten, war auch dadurch nahegelegt, daß TH. v. FELLENBERG¹⁾ bei seinen ausgedehnten und mustergültig sorgsamten Untersuchungen über das Vorkommen und die Verbreitung des Jods und seine physiologische Bedeutung sie auch in Betracht gezogen hat und einmal die Bemerkung macht, es scheine nicht ausgeschlossen, daß das Jod in gewissen Gesteinen etwa in Form von Apatit vorliegt. Um sie zu entscheiden, haben wir uns an bekannte, erfolgreiche Versuche angelehnt, synthetisch Fluor- und Chlorapatit herzustellen, und die Versuchsbedingungen für die Gewinnung eines Jodapatits eingerichtet. Maßgebend waren uns Arbeiten von A. MANROSS²⁾, J. G. FORCHHAMMER³⁾ und SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. CARON⁴⁾, in denen die Halogen-Apatitsynthese darin besteht, daß Tricalciumphosphat mit einem Überschuß der Chloride von Natrium, Ammonium oder Calcium, oder von Fluorcalcium auf Rotglut erhitzt wird. Ferner diente uns als Vorbild eine Mitteilung von DITTE⁵⁾, daß beim Erhitzen von 1 g Tricalciumphosphat mit einem großen Überschuß von Chlornatrium auf 1000° quantitativ Apatit entsteht. Auch DEBRAY's Methodik, auf nassem Wege Apatit durch Erhitzen von Monocalciumphosphat im Einschlußrohr mit einer Kochsalzlösung auf 250° zu synthetisieren, haben wir für unseren Zweck herangezogen.

Im einzelnen haben wir folgendes versucht. Tricalciumphosphat wurde im Tiegelofen bei 1420° mit überschüssigem Kaliumjodid zusammengeschmolzen. Die milchweiße, harte, glasige Schmelze zeigte u. M. rhombische Kriställchen. Das zerkleinerte Schmelzgut wurde mit Wasser gelaugt, bis im Löslichen kein Jod mehr nachzuweisen war, wobei wir annahmen, daß ein Jodapatit in Wasser schwer löslich sein müsse. Der abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Rückstand ergab nach einem Ätzalkaliaufschluß einen Jodgehalt von 0,09%. Der gleiche Versuch, bei einer Temperatur von 1400°

¹⁾ TH. v. FELLENBERG, Monogr. „Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods“. Sonderausgabe aus „Ergebnisse der Physiologie“, Bd. 25. München 1926.

²⁾ A. MANROSS, *Lieb. Ann.* 82 (1852), 338.

³⁾ J. G. FORCHHAMMER, l. c. 90 (1854), 77.

⁴⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. CARON, *Ann. chim. phys.* 67 (1863), 447.

⁵⁾ A. DITTE, *Compt. rend.* 96 (1883), 575, 846, 1226.

mit einem extrem großen Überschuß von Jodkalium angestellt, ließ im Rückstand 0,25% Jod finden. Als wir an Stelle von Tricalciumphosphat die Monoverbindung wählten, zeigte sich im Endprodukt 0,21% Jod. Diese so geringen Jodwerte können wir nicht als einen Hinweis betrachten für die Existenzmöglichkeit eines Apatits, der Jod in seinen Molekülverband enthält, sondern haben sie als mechanisch eingeschlossenes, durch die Auswaschoperation nicht entferntes Jod aus dem zugesetzten Jodkali gedeutet. — Im Bombenrohr wurden 2 g Monocalciumphosphat mit 2 g Jodkalium, 0,2 g Jod und Wasser 3 Stunden auf 235° und ebensolange auf 280° erhitzt, was einem Druck von 30—50 Atm. entspricht. Die braune Färbung des zugesetzten Jod-Jodkalireagens war nach Beendigung des Versuchs verschwunden. Die Analyse des wasserunlöslichen Teils des Reaktionsproduktes ergab 0,35% Jod, also wiederum keine Andeutung dafür, daß unter Bedingungen, die einen Fluor- und einen Chlorapatit synthetisch gewinnen lassen, ein entsprechender Jodapatit existenzfähig wäre. Für einen solchen müsse man einen Jodgehalt von etwa 20% erwarten.

Wenn wir nach diesen Ergebnissen der Überzeugung sind, daß es einen Jodapatit nicht gibt, so werden wir darin bestärkt durch das Fehlschlagen mehrerer Versuche, in natürlichem Apatit Jod anzutreffen. Wir untersuchten zunächst drei norwegische Apatite. In ihnen soll man durchschnittlich 2—5% Chlor antreffen können. Auch wenn nur ein kleiner Teil davon durch Jod ersetzt wäre, so müßte man das bei Anwendung einer genügend großen Einwage, wir nahmen bis zu 200 g in Arbeit, mit Sicherheit feststellen können. Zum Aufschluß des Materials bedienten wir uns der unten beschriebenen Methode der Behandlung mit Ätznatron.

Nach dem Auskochen des Glühproduktes wurde mit der Kieselsäure (s. u.) zugleich die Phosphorsäure abgeschieden durch Zusatz von Magnesiumsulfat. Ein norwegischer Apatit von rötlich-grauem Aussehen enthielt 0,7 mg J/kg, ein grünlicher von Bamle weniger als 0,02 und ein Apatit von Kragerö 0,09—0,11 mg/kg. Da von den kanadischen Apatiten bekannt ist, daß sie im Gegensatz zu den norwegischen reichlich Fluor enthalten, wurde, nachdem die letzteren sich als so jodarm erwiesen hatten, auch noch ein Apatit aus Kanada (Renfrew Cities), untersucht. Indes auch er enthielt nur 0,05 bzw. 0,03% Jod/kg. Die erste Zahl wurde aus einem Aufschluß mit Ätznatron, die zweite aus einem mit Schwefelsäure er-

halten (s. u.). Somit scheint es uns, daß TH. v. FELLEBERG's¹⁾ Befund an einem Sulzbacher und einem Zillerthaler Apatit, nämlich 0,30 und 0,44 mg J/kg, durchaus nicht aus lokalen Ursachen wie er meint, so niedrig sich darstellten, sondern, daß allgemein die Apatite Jod höchstens in der Konzentration enthalten, in der es im Urgestein vorhanden ist. Seine und unsere Jodbestimmungen im Apatit, zusammengenommen mit unserem Mißerfolg, synthetisch Jodapatit zu erhalten, lassen uns mit aller Bestimmtheit annehmen, daß das Jod in Phosphatlagern nicht an Apatit gebunden sein kann. Vielmehr glauben wir, daß es aus dem Stoffwechsel von Pflanzen und Tieren her stammt, was wir dementsprechend auch von dem Phosphor der Lager annehmen. Die Unterschiede in ihrem Jodgehalt erklären wir uns durch die Verschiedenheit ihrer geologischen Schicksale seit ihrer Entstehung: in einigen kann das Jod unter besonderen klimatischen Bedingungen konserviert sein, das aus anderen in wasserlöslicher Form herausgelaugt worden ist. Da wir in allen von uns untersuchten Phosphatlagern Jod in einer Konzentration fanden, die diejenige des Jods im Urgestein übersteigt, so halten wir sämtliche für organogen im Sinne der eingangs erörterten Unterscheidung.

Jod wurde schon früher gelegentlich in Phosphatlagern beobachtet, jedoch ohne daß die Vergesellschaftung von Phosphat und Jod biologisch gedeutet wäre, wie auch das Vorhandensein von Jod in den Kohle- und Salpeterlagern bisher nicht mit der Tatsache in Beziehung gebracht wurde, daß diese Lagerstätten ebenfalls Rückstände organischen Lebens sind und bei der physiologischen Rolle des Jods, vornehmlich im marinen Salzstoffwechsel, dieses Element notwendigerweise enthalten müssen.

Zur Ermittlung des Jodgehalts in Phosphaten ist ein Aufschluß nötig. Dazu kann man so verfahren: Die feingepulverte Substanz wird mit starker Ätznatronlösung in einer Eisenschale zu einem dicken Brei verrührt. Man trocknet ihn völlig ein, pulverisiert den Rückstand und glüht ihn etwa eine halbe Stunde lang kräftig vor dem Gebläse. Dabei und auch während des Erkaltes wird die Masse gut durchgerührt, damit alle Teile vom Luftsauerstoff berührt werden zur völligen Verbrennung der organischen Substanz, die fast nie in Naturphosphaten fehlt. Das Glühprodukt kocht man sodann mehrere Stunden in einer geräumigen Porzellanschale

¹⁾ TH. v. FELLEBERG, l. c. Monogr. 215; *Biochem. Z.* 152 (1924), 160.

mit Wasser aus, filtriert und wäscht den Rückstand mehrmals kochend heiß mit Wasser. Das Filtrat soll farblos sein. Eine gelbe bis braune Färbung deutet an, daß die organische Substanz nicht vollkommen zerstört wurde. In diesem Fall muß das Filtrat wieder zur Trockne gedampft und der Rückstand von neuem unter Umrühren gegläht werden. Filtrat und Waschwässer werden, vereinigt, entweder sogleich, oder nach einer Vorkonzentration, mit Schwefelsäure neutralisiert. Dabei muß man wegen der starken Kohlendioxydentwicklung vorsichtig verfahren und sich vor Verlusten schützen. Auch verwendet man zweckmäßig aus diesem Grunde nur eine 20%ige Säure und nimmt die Neutralisation bei Zimmertemperatur vor. Nach weiterem Einengen der Flüssigkeit, deren Reaktion dabei nicht sauer werden darf, fällt man Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumhydroxyd usw. mit konzentriertem Ammoniak aus und filtriert. Das mit der Waschflüssigkeit vereinte Filtrat wird nun unter ständigem Umrühren (am besten mit einem mechanischem Rührwerk, damit eine mutterlaugenfreie Kristallisation der Fremdsalze eintritt), eingedampft, wobei man ab und zu etwas konzentriertes Ammoniak zusetzt zur Vermeidung saurer Reaktion in der Lösung, bis sich der größte Teil der hauptsächlich aus Natriumsulfat bestehenden fremden Salze ausgeschieden hat. Zweckmäßig engt man so weit ein, daß das Filtrat dieser Kristallisation höchstens 30—50 cm³ beträgt. Man filtriert die Kristalle ab, wäscht sie mehrmals mit ein wenig kochenden Wassers und engt Filtrat und Waschwässer zusammen wiederum auf 30—50 cm³ ein. In dieser Endlösung des Ätzkaliaufschlusses kann dann die eigentliche Jodbestimmung vorgenommen werden. Sie enthält das gesamte, im Ausgangsphosphat vorhandene Jod, an Natrium gebunden.

Dieser Aufschluß hat einige Nachteile, auf die an anderer Stelle hingewiesen ist¹⁾, indessen für reichlich Carbonat enthaltende Gesteine ist er vorläufig noch unentbehrlich. Für carbonatarme oder -freie eignet sich besser ein Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure. Er wurde l. c. beschrieben. Ob man ihn im Einzelfall zur Untersuchung eines Phosphats verwendet, wird außer von der Menge des akzessorischen Carbonats auch noch von seinem Fluorgehalt abhängen. Bei stark fluorhaltigen Materialien ist die Verätzung der Glasapparatur störend. Diese haben wir inzwischen gegen die erste Veröffentlichung abgeändert in der Weise, daß die

¹⁾ Z. angew. Chem. 40 (1927), 1478.

Form des Aufschlußgefäßes und seines eingeschliffenen Kopfteils nun dem unvermeidlichen Schäumen der Masse während der Zersetzungsreaktion besser Rechnung trägt. In der Richtung des Pfeils (vgl. die Figur) tritt aus einer vorgeschalteten Waschflasche Kohlendioxyd oder Stickstoff in die Apparatur zum Übertreiben der Reaktionsgase, die, nach Zufluß der konzentrierten Schwefelsäure aus dem Hahntrichter, entstehen. Sie gelangen in eine, z. B.

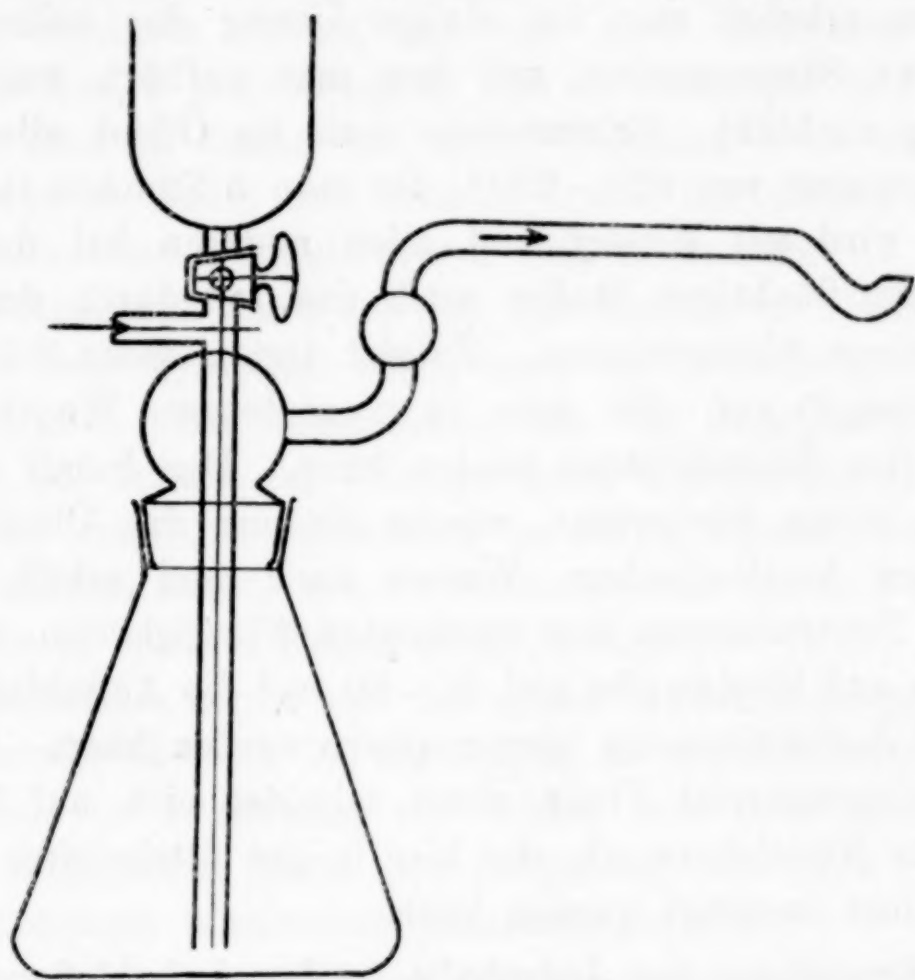


Fig. 1.

aus einem Dreikugelrohr bestehende Vorlage und dann in eine Waschflasche, die beide mit Ätznatronlösung beschickt sind. Das Aufschlußgefäß umgibt ein Ölbad, das unter Temperaturkontrolle erhitzt werden kann.

Die größte Mehrzahl der von uns ausgeführten Phosphatuntersuchungen wurde doppelt vorgenommen, und die Zahlen aus dem Ätznatronaufschluß stimmten mit denjenigen aus dem Schwefelsäureaufschluß ausgezeichnet überein, so daß erstens die Jodwerte zuverlässig erscheinen und auch die Gleichwertigkeit beider Aufschlußverfahren gewährleistet ist. Im einzelnen gestaltet sich die Arbeitsweise folgendermaßen.

20—100 g des feinst gepulverten und gesiebten Materials gibt man in den trocknen Aufschlußkolben und versetzt sie tropfenweis mit so viel Wasser, daß sie vollständig durchfeuchtet sind.

Man ist dann einer gleichmäßigen Benetzung der Probe durch die konzentrierte Schwefelsäure sicher. Sodann werden Vorlage und Waschflaschen beschickt und die Einzelteile der Apparatur zusammengestellt, wobei Hahn und Kopfteilschliff mit sirupöser Phosphorsäure abgedichtet werden. Nachdem man für einen mäßigen Gasstrom gesorgt hat, läßt man vorsichtig 1—2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zufließen. An der Art der dann einsetzenden Gasentwicklung erkennt man bei einiger Übung das zulässige Tempo des weiteren Säurezusatzes, mit dem man aufhört, wenn die Gasentbindung nachläßt. Erhitzt man nun im Ölbad allmählich auf eine Temperatur von 220—230°, die man 3 Stunden lang aufrecht erhält, so wird mit Wasser und allen anderen bei der Reaktion entstehenden flüchtigen Stoffen auch das Jod durch den Gasstrom in die Vorlage übergetrieben. Zuletzt treten dicke Schwaden von Schwefeltrioxyd auf, die man in einer letzten Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure binden kann. Den Inhalt der Vorlage spült man in ein Becherglas, wäscht sie und das Überleitungsrohr mit heißem ätzalkalischem Wasser nach und erhält nach vorsichtigem Neutralisieren der vereinigten Flüssigkeiten, Zusatz von Ammoniak und Eindampfen auf 30—50 cm³ die Aufschlußendlösung, in der die Jodbestimmung vorgenommen werden kann. Enthält das Untersuchungsmaterial Fluor, dann scheidet sich auf Zugabe des Ammoniaks Kieselsäure ab, die hier in gut filtrierbarer Form auftretend, leicht beseitigt werden kann.

Zur Ermittlung des Jodgehalts in der Aufschlußendlösung benutzen wir von Fall zu Fall verschiedene Methoden: 1. Häufig führte zu einwandfreien Ergebnissen die Titration des durch ein Oxydationsmittel ausgeschiedenen und in 0,5—2 cm³ Schwefelkohlenstoff aufgenommenen Jods mit $\frac{1}{200}$ n-Natriumthiosulfat bis zur Farblosigkeit des Jodlösungsmittels. 2. Eine Farbvergleichung der Jod-Schwefelkohlenstofflösung mit einer entsprechend aus gemessener Menge $\frac{1}{200}$ n-Jodkaliumlösung gewonnenen Vergleichsflüssigkeit hat sich uns bei Mengen von weniger als 0,5 mg Jod/100 cm³ Endlösung bewährt. 3. Gelegentlich verfahren wir nach P. GODFRIN¹⁾, der Jod mit Kaliumbichromat und Salzsäure in Freiheit setzt und in Gegenwart von essigsaurem Natrium mit Thiosulfat und Stärke als Indicator titriert. Man braucht hierbei den Schwefelkohlenstoff nicht von der übrigen Lösung abzutrennen.

¹⁾ P. GODFRIN, *Journ. Pharm. et Chim.* 19 (1919), 445.

4. Dasselbe ist bei der Arbeitsweise nach L. W. WINKLER¹⁾ der Fall: man macht Jod mit Säure und Nitrit frei, zerstört dessen Überschuß mit Harnstoff und titriert mit Thiosulfat auf Farblosigkeit des Schwefelkohlenstoffs.²⁾ 5. Die Methode von GRANGE bzw. FRESSENIUS in der Ausführungsform von L. W. WINKLER³⁾, die sich eines Gefäßes besonderer Form bedient zum Ausschütteln des Jods und zur Abtrennung seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, und die diese dann ebenfalls titriert, gab uns gute Resultate bei Jodmengen zwischen 1 und 50 mg in 100 cm³-Lösung. 6. Sehr kleine Jodmengen sind zu fassen mit L. W. WINKLER⁴⁾; er oxydiert mit Chlor das Jod zu Jodat und benutzt dessen Einwirkung auf hinzugefügtes gemessenes Jodkalium zur Jodbestimmung. 7. Auch mit Wasserstoffsuperoxyd kann das Jod zweckmäßig in Freiheit gesetzt werden und zwar besonders dann, wenn ein Schwefelsäureaufschluß verwendet wurde. Bei Anwesenheit von viel organischer Substanz ist nämlich der Inhalt der Vorlage unter Umständen stark sulfidhaltig. Erst wenn dies vollständig zu Sulfat oxydiert ist, scheidet sich bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels das Jod aus. Nitrit hat sich uns in solchen Fällen nicht bewährt.

Mit Sicherheit waren uns bei dieser Aufschließungs- und Bestimmungsmethodik noch 0,2 mg Jod/kg zu erfassen möglich. Nachstehend sind, in Ergänzung der früher von dem einen von uns (W—D)⁵⁾ mitgeteilten Liste die Jodgehalte der von uns untersuchten Phosphate tabellarisch zusammengestellt.

Herkunft des Phosphats	Jodgehalt mgJ/kg
Provinz Hannover ⁶⁾	10,6
Lahn, Staffel	93,5
" "	31,48
Limburg	280,0
Amberg	31,29
Esthland	11,43
Podolien	0,8
Südfrankreich	9,92
Marokko	53,5

¹⁾ L. W. WINKLER, *Z. angew. Chem.* 28 (1915), 477, 494; 29 (1916), 205.

²⁾ l. c. wird Tetrachlorkohlenstoff zum Herauslösen des Jods benutzt.

³⁾ L. W. WINKLER, *Z. angew. Chem.* 28 (1915), 495.

⁴⁾ L. W. WINKLER, l. c. 496 und 30 (1917), 114.

⁵⁾ *Lieb. Ann.* 453 (1927), 298.

⁶⁾ Auf diese Phosphoritknollen aus dem Eisenerzlager bei Peine machte uns Herr Dr. RICHARTZ, Ilseder Hütte, aufmerksam, dem wir auch für die Beschaffung der Probe zu danken haben.

Herkunft des Phosphats	Jodgehalt mg J/kg
Algier, Constantine	17,8
"	2,87
Tunis	2,88
"	6,2
"	12,7
" Gafsa	4,2
"	3,4
Ägypten, Sebayé	9,14
Florida	95,1
" Pebble	3,75
" „Hardrock“	54,52
"	92,5
Tennessee	2,6
Curaçao	72,4
Nauru	16,7
"	19,05

Wie oben ausgeführt, werden alle diese Phosphate von uns als organogen angesehen, insbesondere auch das Lahnphosphat, das wir seines hohen Jodgehalts wegen nicht mit SAMOJLOFF¹⁾ als zersetzte, phosphathaltige Eruptivgesteine betrachten können.

¹⁾ C. DOELTER, Handb. Mineralchem. III/1 (1918), 358.

Stuttgart, Laboratorium für anorg. Chemie und anorg.-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1928.

Studien über das Indium.

III. Abhandlung.

Von A. THIEL und H. LUCKMANN.

Mit einer Figur im Text.

1. Vorbemerkungen.

Bei den früheren Untersuchungen¹⁾ über Indium waren hauptsächlich die Verbindungen dieses Elementes mit den wichtigsten elektronegativen Grundstoffen (den Halogenen und den Angehörigen der Sauerstoffgruppe) berücksichtigt worden. Es hatte sich dabei gezeigt, daß insbesondere die Kenntnis der Oxyde und der Sulfide immer noch so lückenhaft und unsicher ist, daß eingehendere Forschungen an diesen Verbindungen notwendig und lohnend erschienen. Es galt nun, die Ergebnisse der früheren Untersuchungen (I, Ia und II) nachzuprüfen, zu erweitern und abzurunden. Über die Resultate dieser Arbeiten sei im folgenden mit der gebotenen Kürze berichtet.²⁾

2. Neuere über Indiumvorkommen. Das Material.

Vor etwas über 20 Jahren waren im „Bleirauch“ der Clausthaler Silberhütte relativ große Mengen von Indium (0,2%) gefunden worden (I, S. 285); später war diese Quelle völlig versiegt. Eine jetzt durchgeführte erneute Prüfung ergab ebenfalls vollkommene Abwesenheit von Indium.

Ebenso erwies sich das früher (I, S. 285) als ziemlich indiumreich befundene „Zementkupfer“ von Oker jetzt als so arm an Indium, daß dieses Element in 50 g des Ausgangsmaterials an der entsprechenden Stelle des Analysenganges gerade nur noch durch die Flammenfärbung erkannt werden konnte.

¹⁾ I. Abhandlung: *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 280; II. Abhandlung: *Ebenda* 66 (1910), 288; vgl. ferner auch: *Ebenda* 48 (1906), 201. Diese drei früheren Mitteilungen werden kurz mit I, II und Ia bezeichnet werden.

²⁾ Zur Ergänzung sei auf die Dissertation von HERBERT LUCKMANN, „Beiträge zur Kenntnis des Indiums“ (Marburg, 1925) verwiesen.

Weitgehender Verarmung ist weiterhin der Flugstaub der Herzog Julius-Hütte bei Goslar verfallen. R. BÖTTGER¹⁾ fand darin noch etwa 0,1% In, und Anfang der neunziger Jahre gewann aus dieser Quelle die Chemische Fabrik E. de Haën in Seelze ansehnliche Mengen des Metalls. Nach unseren jetzigen Untersuchungen ist der Indiumgehalt dieses Materials auf etwa ein Zehntel des oben genannten Betrages zurückgegangen, so daß jetzt eine Verarbeitung kaum mehr lohnt.

Nur doppelt so viel (0,02%) Indium fanden wir in dem bei der Verschmelzung von Rammelsberger gemischten Blei-Kupfer-Zink-Erzen („Melierterzen“) fallenden Flugstaube der Hütte in Oker.

Auch ein Flugstaub vom Oberschlesischen Farbwerk in Ida-Weiche erwies sich entgegen der Vermutung als sehr indiumarm (unter 0,01%). Dagegen enthielt ein Metallschlamm, der bei der Reinigung der zur Lithoponeherstellung verwandten Zinksalze in Ida-Weiche gewonnen worden war und hauptsächlich aus Cadmium bestand, neben ansehnlichen Mengen von Thallium auch 0,04% Indium.

Da mithin keines der genannten Materialien sich zur Verarbeitung auf Indium eignete²⁾, ferner zur Zeit des Beginns unserer Arbeiten im Handel zu einigermaßen erschwinglichen Preisen Indium nicht erhältlich war, haben wir uns auf die Verwendung der von den früheren Untersuchungen her noch vorhandenen Restbestände — übrigens eines Materials von sehr großer Reinheit — beschränken müssen.

3. Präparate und analytische Notizen.

a) Zur Abscheidung kleiner Mengen von Indium in Gegenwart eines großen Überschusses von Cadmium, wie er in der Regel bei der Verarbeitung indiumhaltigen Materials vorkommt, benutzt man zweckmäßig nicht die Fällung mit viel überschüssigem Ammoniak³⁾, sondern scheidet das Indium als Hydroxyd durch Bariumcarbonat aus. Zu diesem Zwecke versetzt man die saure Lösung der Salze mit Natriumcarbonat, bis Methylorange in Gelb umschlägt, und fügt dann Bariumcarbonat im Überschuß hinzu. Es fällt das Indium mit etwa vorhandenem Eisen (III) und wenig Cadmium als

¹⁾ R. BÖTTGER, *Journ. prakt. Chem.* 98 (1866), 26.

²⁾ Neuerdings ist im technischen Schwefeleisen eine Indiumquelle gefunden worden, die zwar an sich nicht sehr ergiebig ist (0,006% In), aber ansehnliche Mengen Material liefern könnte, wenn man das Sammeln der Rückstände zweckmäßig organisierte [J. G. F. DRUCE, *Z. angew. Chem.* 41 (1928), 79].

³⁾ Vgl. I, S. 286; II, S. 301.

Hydroxyd. Zur Erleichterung der Fällung (durch „Mitreißen“) kann man vorher etwas Aluminiumsalz zusetzen. Das Indium wird weiterhin von den Resten des Cadmiums mit überschüssigem Ammoniak, vom Eisen (und Aluminium) mit Schwefelwasserstoff in schwach saurer Lösung getrennt.

b) Mit Ammoniak in der Kälte frisch gefälltes Indiumhydroxyd ist sehr voluminös, von schleimiger Beschaffenheit und kaum filtrierbar. Durch Digerieren auf dem Wasserbade erhält man eine dichtere, körnige, sich gut absetzende und gut abfiltrierbare Form. Diese bildet sich auch bei längerem Stehen in der Kälte, wenn man das Hydroxyd aus Lösungen mit großen Überschüssen von Ammoniak fällt; falls es überhaupt zur Fällung kommt, ist diese schließlich quantitativ, selbst unter 20%igem Ammoniak. Dagegen zeigt frisch gefälltes Indiumhydroxyd eine sehr merkliche Löslichkeit in konzentrierteren Ammoniaklösungen.¹⁾ So wurden in 100 cm³ einer 7,4 n-Ammoniaklösung, in die eine verdünnte Indiumnitratlösung unter Umrühren bis zum Erscheinen der ersten Fällung eingetropft worden war, nach sofortiger Filtration 0,0042 g In gelöst gefunden. Diese klare Lösung ließ sich wochenlang aufbewahren, schütteln, ja mit gealtertem Hydroxyd „impfen“, ohne daß sich das gelöste Indiumhydroxyd ausschied.

Daß sich Indiumhydroxyd in Ammoniak nicht kolloid, sondern als Ammoniakkomplex löst, ist bisher nur indirekt bewiesen worden.²⁾ Wir haben uns nun aber auch durch Dialyse gegen eine gleiche, aber indiumfreie Ammoniaklösung sowie durch Ultrafiltration (mittels kollargol-dichter Ultrafilter) direkt davon überzeugt, daß kein Kolloid vorliegt.

Hinsichtlich seiner Alterungserscheinungen und der Löslichkeitsbeziehungen gegenüber Ammoniak ähnelt das Hydroxyd des Indiums dem des Galliums.³⁾

c) Die elektrolytische Abscheidung des Indiums⁴⁾ ist als Hilfsmittel zur Gewinnung des reinen Metalls überaus wertvoll. Dagegen kann sie keinen Anspruch auf den Rang einer analytischen Präzisionsmethode erheben. Wir fanden die Ergebnisse, auch bei Anwendung einer rotierenden versilberten Drahtnetzkatode, in

¹⁾ Vgl. II, S. 301.

²⁾ II, S. 301.

³⁾ R. FRICKE, *Z. Elektrochem.* **30** (1924), 394; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **143** (1925), 196.

⁴⁾ I, S. 334.

schwefelsaurer wie in weinsaurer¹⁾ Lösung unbefriedigend: der Niederschlag wog bis zu 1,5% weniger als die in Gestalt reinen, unter Wasserstoff umgeschmolzenen Metalls angewandte Ausgangssubstanz (etwa 0,1 g).

d) Die quantitative Bestimmung des Indiums als In_2O_3 ist nach den Ergebnissen früherer Untersuchungen²⁾ eine recht genaue Methode, wenn dabei bestimmte Versuchsbedingungen innegehalten werden. Da Unstimmigkeiten, die bei der Umwandlung des nach der „Normalmethode“ erhaltenen Oxyds in das entsprechende Sulfid (vgl. weiter unten) auftraten, in uns Zweifel erweckten, ob die Normalmethode wirklich reines Oxyd In_2O_3 liefert, oder ob nicht vielmehr die guten analytischen Erfahrungen mit dieser Methode irgendeinem günstigen Zufalle zu verdanken waren, haben wir uns mit diesem Gegenstande erneut eingehend beschäftigt.

Wir gingen dabei aus von metallischem Indium, das in der aus den früheren Mitteilungen bekannten Weise aufs sorgfältigste gereinigt worden war. Bei der elektrolytischen Abscheidung wurde durch Wägung der Platinanode vor und nach der Elektrolyse festgestellt, daß keine meßbare Verunreinigung durch anodisch aufgelöstes und kathodisch wieder abgeschiedenes Platin eingetreten sein konnte. Das Metall wurde schließlich im Hochvakuum zusammengeschmolzen; die zu den Versuchen benutzten Metallmengen wurden dem kompakten Regulus entnommen.

Für die Dichte des so behandelten Metalls wurde bei 15° der Wert $7,30 \pm 0,02$ gefunden, der mit den Angaben von TH. W. RICHARDS und J. H. WILSON³⁾ sowie von TH. W. RICHARDS und J. SAMESHIMA⁴⁾ gut übereinstimmt.

Die Beobachtung von MATHERS⁵⁾, daß elektrolytisch gewonnenes und in trockener Luft anhaltend getrocknetes Metall beim Zusammenschmelzen in einer Atmosphäre von indifferentem Gas merklich Wasser abgibt, das also im Innern des Metalls eingeschlossen ge-

¹⁾ L. G. KOLLOCK und E. F. SMITH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1909), 1248.

²⁾ II, S. 290.

³⁾ TH. W. RICHARDS und J. H. WILSON, *Z. physik. Chem.* **72** (1910), 140. Das Metall stammte aus den Arbeiten von L. M. DENNIS, W. C. GEER und F. C. MATHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **26** (1904), 437; **29** (1907), 485; *Ber.* **37** (1904), 961; **40** (1907), 1220. Die Dichte betrug bei 20° 7,28.

⁴⁾ TH. W. RICHARDS und J. SAMESHIMA, *J. Amer. Chem. Soc.* **42** (1920), 49. $d_{20} = 7,31$ bis 7,32.

⁵⁾ F. C. MATHERS, *Ber.* **40** (1907), 1225.

wesen sein muß, konnte bestätigt werden. Die Vernachlässigung dieser Verunreinigung des kristallisierten Elektrolytindiums ist augenscheinlich der Ursprung für die früher (II, S. 290) gezogene — wie wir sehen werden, irrtümliche — Folgerung gewesen, daß man durch Glühen von Indiumhydroxyd bei etwa 850° schließlich reines In_2O_3 erhält.

In Wirklichkeit ist die Sachlage etwas anders und zwar komplizierter.

Wenn man von regulinischem Indium ausgeht, seine Lösung in Salpetersäure auf dem Wasserbade eindampft, den Rückstand mit so viel Wasser aufnimmt, daß in 100 cm³ nicht mehr als 0,1 g In enthalten sind, mit geringem Ammoniaküberschuß in der Hitze fällt, auf dem Wasserbade absitzen läßt, das — dann gut filtrierbare — Indiumhydroxyd durch einen Goochtiiegel filtriert, etwa durchgegangene Asbestfasern auf einem Papierfilter sammelt und durch Verbrennen bestimmt, schließlich das Hydroxyd im elektrischen Ofen an der Luft bei 850—860° glüht, gelangt man in der Tat zu einem Oxydprodukt, dessen Gewicht zu dem des Metalls in einem praktisch konstanten Verhältnis steht. Die Tab. 1 enthält die Ergebnisse einiger derartiger Versuche. Das Gewicht des Oxyds war nach 45 Minuten Glühdauer bis auf 0,0001 g (oder weniger) konstant.

Tabelle 1.

Metall g	Oxyd gef. g	Oxyd gef. Metall	Oxyd ber. g	Oxyd gef. Oxyd ber.
0,0726	0,0883	1,2163	0,0878	1,0059
0,1030	0,1252	1,2155	0,1245	1,0053
0,1258	0,1531	1,2170	0,1521	1,0066

Wie man sieht, ist trotz des konstanten Gewichtsverhältnisses Oxyd/Metall das Produkt zweifellos kein reines Oxyd In_2O_3 , sondern enthält noch unzersetztes Hydroxyd (oder die Elemente des Wassers in sonst einer Form).

Zu konstanten Gewichtsverhältnissen gelangt man bei genügend langem Erhitzen oder auch bei tieferen Temperaturen, bis herab zu 600° (bei noch tieferen Temperaturen wurde keine Prüfung vorgenommen); nur sind dann die Werte des Verhältnisses Oxyd gef./Oxyd ber. noch höher.

Dieser Befund erklärt sich wohl zwanglos folgendermaßen. Bei der thermischen Zersetzung des $\text{In}(\text{OH})_3$ bildet sich ein Produkt,

dessen Wasserdampfdruck bei gegebener Temperatur mit der Annäherung an die Zusammensetzung nach der Formel In_2O_3 stetig abnimmt. Bei einer bestimmten Glühtemperatur erhält man daher schließlich an der Luft dasjenige Produkt, dessen Wasserdampfdruck dem Partialdrucke des Wasserdampfes in der Luft entspricht. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, daß ein bei 850° zur Gewichtskonstanz gebrachtes Oxydpräparat bei 750° in einem Strome phosphorpentoxydtrockner Luft etwa 0,2% Wasser verlor. Vielleicht bietet sich auf dieser Grundlage eine Möglichkeit, vom Hydroxyd zum reinen Oxyd In_2O_3 zu gelangen, dessen Gewinnung durch Glühen an der Luft seine Schwierigkeiten hat, weil man mit Rücksicht auf den thermischen Zerfall des Indiumoxyds die Temperatur nicht beliebig steigern kann. Ob man bei 1000° eine völlige Entwässerung erzielen kann, ohne daß bereits merkliche Sauerstoffverluste eintreten, ist fraglich. Wenn auch früher (II, S. 292) der Umfang des thermischen Zerfalls zweifellos überschätzt worden ist (weil der Wassergehalt des bei 850° gewichtskonstant gewordenen Oxyds nicht erkannt worden war), so zeigt doch anderseits das Gewichtsverhältnis Oxyd 850° /Oxyd 1000° nicht eine genügende Konstanz (es wechselt zwischen 1,0055 und 1,0132), um darauf sichere Schlüsse gründen zu können.

Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse ist in Aussicht genommen, insbesondere im Hinblick auf die etwa mögliche Verwertung einer verbesserten Oxydmethode zu Atomgewichtsbestimmungen.

e) Die quantitative Bestimmung des Indiums als In_2S_3 . Daß man Oxyde des Indiums durch Schwefelung in die entsprechenden Sulfide umwandeln kann, ist schon länger bekannt (vgl. I und II). Es lag nahe, davon Gebrauch zu machen, um das analytisch unbequeme Indiumoxyd in das nach den vorliegenden Erfahrungen zuverlässigere Sulfid In_2S_3 überzuführen. Man kann zu diesem Zwecke das Oxyd in einem Strome luftfreien Kohlendioxyds, dem Schwefeldampf beigemischt ist, erhitzen oder, was noch zweckmäßiger ist, in Schwefelwasserstoff, den man zum Schluß durch luftfreies Kohlendioxyd vertreibt. Die Ergebnisse solcher Versuche sind in Tab. 2 niedergelegt. Das angewandte Oxyd war ein Präparat, das bei 850° bis zur Gewichtskonstanz geglüht worden war, also nach den früher mitgeteilten Erfahrungen um 0,59% (Mittelwert) zu schwer war. Als korrigiertes Gewicht ist demnach der Bruchteil $1/1,0059$ des Gewichtes des tatsächlich angewandten Oxyds einzusetzen.

Tabelle 2.

Oxyd angew. g	Oxyd korr. g	Sulfid ber. g	Behandlung	Sulfid gef. g
0,5422	0,5390	0,6326	30 Min. $\text{CO}_2 + \text{S}_x$ 650°	0,6081
			30 „ $\text{CO}_2 + \text{S}_x$ 650°	0,6310
			30 „ $\text{CO}_2 + \text{S}_x$ 650°	0,6313
			45 „ H_2S 350°	0,6324
			45 „ H_2S 350°	0,6324
			30 „ CO_2 650°	0,6324
0,1710	0,1700	0,1995	30 „ H_2S 350°	0,1995
			30 „ H_2S 350°	0,1995
			30 „ H_2S 350°	0,1995
			30 „ H_2S 450°	0,1995

Die Tab. 2 läßt erkennen, daß die Behandlung mit Schwefelwasserstoff bei 350—450° in kurzer Zeit konstante und richtige Werte liefert. Höhere Temperaturen vermeidet man zweckmäßigerweise, da das Sulfid bei etwa 600° unter Schwefelwasserstoff bereits Schwefel verliert. Diese Erscheinung beruht offenbar auf einer Reduktionswirkung des Gases, da sich noch bei 650° unter Kohlendioxyd kein thermischer Zerfall des Sulfids bemerkbar macht.

Das Indium-III-sulfid läßt sich als analytische Bestimmungsform in sehr bequemer Weise auch bei anderen Indiumverbindungen benutzen, die beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff glatt In_2S_3 liefern, wie Halogenverbindungen, niedere Oxyde und Sulfide.

Nach den günstigen Erfahrungen mit dem Indium-III-sulfid als analytischer Bestimmungsform lag es nahe, das Sulfid nicht auf dem Umwege über das Hydroxyd zu gewinnen, sondern selbst aus Indiumsalzlösungen auszufällen und zweckentsprechend zu behandeln. Nach längeren Vorversuchen fand sich folgendes Verfahren als das brauchbarste.

Die zu analysierende Indiumsalzlösung wird nötigenfalls durch Eindampfen von überschüssiger starker Säure befreit (gegebenenfalls auch durch Abstumpfen), mit 30 cm³ 2n-Essigsäure und 10 cm³ 2n-Ammoniak versetzt und auf 100 cm³ verdünnt. Diese Mengen gelten für 0,1 g Metall und sind für größere Substanzmengen entsprechend zu vervielfachen. Die Lösung zeigt etwa die Säurestufe 4. Nach dem Erhitzen bis nahe zum Sieden wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Einleiten bis zum Erkalten der Lösung fortgesetzt. Der hellgelbe Niederschlag setzt sich gut ab.

Es wird nun durch einen bei 500—600° vorbehandelten Gooch-tiegel filtriert, worauf mit 0,2n-Ammoniumacetat ausgewaschen wird. Filtrat und Waschwässer werden zur Prüfung auf durchgegangene Asbestfasern durch ein Papierfilter gegossen, das dann verbrannt wird.

Den Goochtiiegel stellt man nach dem Trocknen in ein einseitig geschlossenes Rohr aus Jenaer Glas, dessen offenes Ende einen Schliffstopfen mit Gaseinleitungsrohr trägt und so weit aus dem zum Erhitzen des Tiegels dienenden elektrischen Tiegelofen herausragt, daß der Schliff nicht unzulässig heiß wird. Das Einleitungsrohr endet dicht über dem Tiegel. In diesen gibt man etwas reinen Schwefel, leitet einen Strom luftfreien Kohlendioxyds durch das Gefäß und erhitzt bis zur Konstanz auf 500—650°. Etwa halbstündiges Erhitzen pflegt schon zu genügen. Es empfiehlt sich, zum Schutze des Schliffes gegen unnötige Erhitzung durch Konvektion eine Asbestscheibe etwa in Ofendeckelhöhe um das Einleitungsrohr festzukitten; wenn sie das Lumen des Glasrohres fast ganz ausfüllt, bleibt der herausragende Teil des Rohres mit dem Schliff kühl. Die Tab. 3 enthält die Ergebnisse einiger Bestimmungen von Indium als Sulfid, die nach der angegebenen Methode ausgeführt wurden.

Tabelle 3.

Metall angew. g	Sulfid ber. g	Glühdauer Min.	Sulfid gef. g
0,0970	0,1376	30 15	0,1374 0,1376
0,1055	0,1497	30	0,1500
0,1682	0,2387	30 15 15	0,2390 0,2389 0,2388
0,1913	0,2715	30 15	0,2715 0,2715

Das geprüfte Sulfid zeichnet sich vor dem Oxyd vorteilhaft dadurch aus, daß es nicht merklich hygroskopisch ist.

4. Die Oxyde des Indiums.

a) Indium-III-oxyd, In_2O_3 . Die Schwierigkeiten, die sich der Gewinnung dieses Oxyds in ganz reinem Zustande entgegenstellen, sind oben bereits genannt worden. Die reinsten Präparate dürfte man noch erhalten, wenn man das aus Hydroxyd durch Glühen bei 850° bis zur Gewichtskonstanz erhaltene Produkt einige Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) an der Luft auf 1000° erhitzt.

An einem so gewonnenen Oxyd wurde die Dichte in einem Pyknometer von 1 cm³ Inhalt unter Benzol bestimmt. Die Füllung geschah mit Hilfe des Hochvakuums. Der gefundene Wert war $6,75 \pm 0,01$.

Von verschiedenen Bearbeitern des Gegenstandes ist eine „weiße Form des Indiumoxyds“ beschrieben worden. Wir haben gefunden, daß das gewöhnliche, gelbe Oxyd oberflächlich weiß wird, wenn es entweder mit reduzierenden Gasen in der Hitze in Berührung kommt oder sonstwie, wie z. B. beim Erhitzen im Hochvakuum, zur Abgabe von Sauerstoff veranlaßt wird. Die dabei beobachteten Sauerstoffverluste sind jedoch bei Temperaturen bis etwa 700° sehr gering, so daß es sich nur um Veränderungen in einer dünnen Oberflächenschicht handeln kann. In der Tat zeigte das Innere solcher Präparate noch die unveränderte gelbe Farbe.

In jedem Falle bildet sich nebenher, je nach den Bedingungen in größerer oder in kleinerer Menge, das flüchtige Indium-I-oxyd In_2O , dessen Entweichen Substanzverluste an Indium verursacht. Eine Gewinnung der farblosen Verbindung in größerer Menge ist aus diesem Grunde durch eine der genannten Methoden nicht ausführbar.

Bei mäßig starkem Glühen an der Luft geht das oberflächlich weiße Oxyd wieder in gelbes Indium-III-oxyd über.

Die Zersetzung im Hochvakuum verriet sich auch äußerlich dadurch, daß das ursprünglich gelbe Oxyd sich bei etwa 600° grau färbte, bei etwa 700° ein Sublimat von braunem, in dickeren Schichten schwarzem In_2O gab und sich gleichzeitig in das vorstehend besprochene (äußerlich) weiße Oxyd umwandelte. Das Ausgangsprodukt verlor bei $10\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 700° in einem Vakuum von 0,002 bis 0,005 mm Hg rund 24% an Gewicht. Das Endprodukt nahm beim Erhitzen an der Luft auf 600° , das die alte gelbe Farbe wieder herstellte, nur um 0,4% seines Gewichtes zu.

Auf diese Weise ließ sich also das weiße, in seiner Zusammensetzung vermutlich zwischen den Oxyden In_2O_3 und In_2O liegende Oxyd in einer zur Analyse ausreichenden Menge und in genügender Reinheit nicht darstellen. Auch Verbesserung des Hochvakuums (bis auf 0,0001 mm Hg) hatte keinen Erfolg.

b) Indium-I-oxyd, In_2O . Es ist bereits erwähnt worden, daß sich bei der Einwirkung reduzierender Gase auf erhitztes In_2O_3 wie auch bei dessen thermischer Zersetzung im Hochvakuum an kälteren Stellen des Systems dunkelfarbige Beschläge bildeten, die als In_2O angesprochen wurden. Diese Annahme entspricht früheren Beobachtungen (I, S. 289; II, S. 299), steht aber im Gegensatze zu den Angaben von CL. WINKLER¹⁾, der die Verbindungen In_4O_5 ,

¹⁾ CL. WINKLER, *Journ. prakt. Chem.* **102** (1868), 283.

In_7O_9 und In_4O_3 erhalten haben will, allerdings ausschließlich durch Reduktion des Oxyds In_2O_3 mit Wasserstoff.

Wir haben uns nun ebenfalls dieses Verfahrens bedient, um einerseits das flüchtige Oxyd in einer zur Analyse ausreichenden Menge darzustellen und anderseits zu untersuchen, ob in der Zusammensetzung zwischen ihm und dem Indium-III-oxyd liegende Sauerstoffverbindungen des Indiums existieren (mit besonderer Rücksicht auf ein helles [weißes?] Oxyd), und welche Zusammensetzung sie besitzen.

Die bei der Erhitzung von In_2O_3 im Wasserstoffstrome auftretenden äußeren Erscheinungen sind folgende. Das Oxyd wurde in einem Rohr aus Quarzglas im elektrischen Ofen reduziert und von Zeit zu Zeit auf sein Aussehen geprüft; gleichzeitig wurde die Menge des abgegebenen Sauerstoffs bestimmt. Bei 300° soll sich nach WINKLER die gewichtskonstante Verbindung In_4O_3 bilden. Wir haben innerhalb einer Stunde bei 300° überhaupt keine nennenswerte Reaktion feststellen können, erst bei 500° kam die Reduktion deutlich in Gang. Stillstand oder Verlangsamung bei einer der Formel In_4O_3 entsprechenden Zusammensetzung trat nicht ein. Immerhin lassen die beobachteten Farberscheinungen doch vielleicht auf die Existenz einer solchen Verbindung schließen, wenn auch ihre Reindarstellung kaum möglich erscheint. Das Präparat machte folgende Farbänderungen durch:

Temperatur:	260°	350°	$400/450^\circ$	500°
Farbe heiß:	graugelb	dunkelgrau	schwarz	bläulich-schwarz
Farbe kalt:	gelb	gelb, etwas heller	mausgrau	bläulich-schwarz

Die bei 500° beobachtete Farbe schlug in Grau um, sobald das Gewicht den der Zusammensetzung In_4O_3 entsprechenden Betrag unterschritt. Das ist aber auch der einzige Hinweis auf die etwaige Existenz dieser Verbindung. Eine merkliche Verflüchtigung fand bei Temperaturen bis 500° im Wasserstoffstrome nicht statt.

Zur Gewinnung des Indium-I-oxyds reduziert man zweckmäßig so lange (bei etwa 500°), bis das Gewicht des Rückstandes nahezu der Formel In_2O entspricht. Hierauf wird im Hochvakuum bei $650\text{--}700^\circ$ sublimiert. Wir verwendeten dazu eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe aus Stahl von ARTHUR PFEIFFER in Wetzlar und erreichten damit bequem $0,0001\text{ mm Hg}$. Das Oxydul schlugen wir durch Einführung eines von Wasser durchströmten Kühlrohres in das Erhitzungsrohr aus Quarz (bis über das Schiffchen, in dem das zu sublimierende Reaktionsprodukt lag, reichend) nieder. Man ge-

winnt das Oxydul so in leicht ablösbarer Form, kann auch das Gewicht des Sublimats bestimmen. Hierbei zeigte sich, daß das Gewicht des Sublimats genau dem Gewichtsverluste des Präparates im Schiffchen entsprach; das Oxydul sublimiert also unzersetzt. Man kann in einigen Stunden bei etwa 700° einige Dezigramm des Oxyduls gewinnen.

Die Analyse stimmt auf die Formel In_2O . Es gaben 0,1164 g Substanz 0,1542 g In_2S_3 , entsprechend 93,4% In (statt 93,5%). In_4O_3 würde 90,5% In verlangen.

Indium-I-oxyd ist in dünner, durchscheinender Schicht gelb, in dicker Schicht schwarz, spröde und anscheinend ziemlich hart. Gegen Wasser ist es in der Kälte beständig; in Salzsäure löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter plötzlichem Aufglühen in gelbes In_2O_3 über.

Der Versuch, das In_2O im evakuierten, zugeschmolzenen Quarzglasröhrchen zum Schmelzen zu bringen, hatte keinen Erfolg. Bis 1000° war kein Schmelzen zu beobachten, und höhere Temperaturen ließen sich nicht erreichen, weil der Quarz von dem (dann merklich flüchtigen) Oxydul stark angegriffen wurde.

Die Dichte wurde unter absolutem Alkohol bei Verwendung des Hochvakuums pyknometrisch zu $6,31 \pm 0,03$ bestimmt.

c) Indium-II-oxyd, InO . Während keine Andeutung für die Existenz der von WINKLER vermuteten Oxyde In_7O_9 und In_4O_5 gefunden werden konnte, gewann das Vorhandensein eines hellfarbigen, in reinem Zustande vielleicht farblosen, aus In_2O_3 durch Sauerstoffverlust entstehenden Oxyds immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen sprechen dafür, daß es sich um das Oxyd des zweiwertigen Indiums, InO , handelt.

Reduziert man In_2O_3 bei etwa 500° im Wasserstoffstrom, bis das Gewicht — unter der Annahme, daß kein Verlust durch Verflüchtigung eintritt — eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes um mehr als ein Drittel anzeigt, so erhält man ein dunkelfarbiges Produkt (vgl. oben). Dieses liefert bei der Erhitzung im Hochvakuum das uns schon bekannte In_2O , das wegsublimiert, und einen schwerer flüchtigen Rückstand, der sich fortschreitend heller färbt, bis schließlich ein sehr lockeres Pulver von schmutzig weißer Farbe, die sich weiterhin nicht mehr ändert, vorliegt. Ein Präparat, das aus 0,2141 g (korrigiert) In_2O_3 auf diese Weise (durch achtstündiges Erhitzen des 0,1990 g wiegenden Reduktionsproduktes auf 800° unter 0,0001 mm

Hg) erhalten war und noch 0,1185 g wog, lieferte bei der Analyse 0,1451 g In_2S_3 und enthielt somit 87,0% In. Die Formel InO verlangt 87,8% In, die Formeln In_4O_5 bzw. In_7O_9 würden 85,2 bzw. 84,8% In verlangen. Die Zusammensetzung stimmt also befriedigend zu einem Indium-II-oxyd InO . Man könnte einwenden, daß es sich um eine Mischung von In_2O_3 und In_2O handeln könne, die zufällig eine der Formel InO entsprechende Zusammensetzung hatte. Gegen eine solche Annahme sprechen aber unzweifelhaft die Eigenschaften des Produktes. Seine helle Farbe ist mit einem erheblichen Gehalte an dem dunklen Oxyd In_2O unvereinbar, und die Anwesenheit größerer Mengen von In_2O_3 ist ebenfalls ausgeschlossen, weil dem hellen Oxyd die typische Neigung des schwach geglühten In_2O_3 , Wasserdampf aus der Luft aufzunehmen, gänzlich abgeht. Auch folgende Beobachtung spricht für ein einheitliches (wenn auch vielleicht nicht absolut reines) Produkt von der Zusammensetzung InO .

0,1942 g (korrigiert) In_2O_3 wurden durch Reduktion mit Wasserstoff auf ein Gewicht von 0,1738 g gebracht (entsprechend der empirischen Formel $\text{In}_2\text{O}_{1,18}$ — das oben besprochene und analysierte Produkt besaß eine summarische Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{In}_2\text{O}_{1,78}$ —) und dann bei 750—800° im Hochvakuum erhitzt. Man kann leicht ausrechnen, wieviel der schwerflüchtige Rückstand wiegen müßte, wenn außer dem wegsublimierenden In_2O in dem reduzierten Oxyd noch entweder In_4O_3 oder InO oder In_2O_3 vorhanden wäre. Man findet dann, daß der schwerflüchtige Rückstand — falls er selbst keinen Gewichtsverlust durch Verflüchtigung usw. erleidet — als In_4O_3 0,0632 g, als InO 0,0324 g, als In_2O_3 0,0172 g wiegen müßte. Die Daten der Tab. 4 zeigen, daß die Beobachtungen nur zu einem schwerflüchtigen Rückstande von der Formel InO stimmen. Denn während zunächst die Verdampfungsgeschwindigkeit (pro Stunde verdampfte Menge) relativ groß ist, sinkt sie innerhalb der ersten Erhitzungsstunden stark, um nach dieser Zeit praktisch konstant zu werden (mit im Mittel 0,0004 g in der Stunde). Gleichzeitig verändert sich die Farbe des Produktes, und bei Beginn der konstanten Verdampfungsgeschwindigkeit liegt die weiterhin unverändert bleibende schmutzigweiße Farbe vor, die dem Produkt von der Zusammensetzung nach der Formel InO eigentümlich ist (vgl. oben). Man kann dieses Verhalten zwanglos nur so deuten, daß zunächst das vorwiegend vorhandene leichtflüchtige In_2O weggeht, und zwar mit einer entsprechend der Abnahme von Menge und Ober-

flächengröße¹⁾ stetig verringerten Geschwindigkeit, und daß schließlich sich die viel kleinere Eigenflüchtigkeit des InO bemerkbar macht, die wegen der praktisch konstant bleibenden Menge dieses Stoffes weiterhin ebenfalls praktisch konstant ist.

Tabelle 4.

Gesamte Erhitzungs- dauer (Stunden)		Rückstands- gewicht (g)	Verdampfungs- geschwindigkeit (g/Std.)
0	(In ₄ O ₃ = 0,0646) →	0,1738	0,0603
2		0,0533	0,0063
3		0,0470	0,0046
5		0,0378	0,0016
6,5		0,0354	0,0014
8,5	(InO = 0,0324) →	0,0326	0,0003
10,5		0,0321	0,0002
12,5		0,0317	0,0005
16		0,0298	0,0005
19,5		0,0281	
	(In ₂ O ₃ = 0,0172) →		

Aus den vorstehend wiedergegebenen Beobachtungen ziehen wir den Schluß, daß das Oxyd InO in reinem Zustande farblos, schwerflüchtig und mit dem als dünner Überzug auf In₂O₃, wenn dieses etwas Sauerstoff verloren hat, sich vorfindenden weißen Oxyd identisch ist. Die „Flüchtigkeit“ des InO (wie auch das analoge Verhalten des In₂O₃) dürfte wohl überhaupt nur dadurch bedingt sein, daß Zerfall in Sauerstoff und das relativ leichtflüchtige In₂O erfolgt. Unterbleibt die Bildung des flüchtigen In₂O, wie beim Erhitzen an der Luft, so ist selbst bei 1700° keine eigentliche Flüchtigkeit zu beobachten (II, S. 293.)

5. Die Sulfide des Indiums.

a) Das Indium-III-sulfid, In₂S₃. Die Farbe dieses Sulfids, das uns als beste analytische Bestimmungsform des Indiums bekannt geworden ist, erscheint von der Herstellung und Behandlung ab-

¹⁾ Man könnte auch an gegenseitige homogene Mischung der beiden Oxyde denken; vielleicht gilt dasselbe für InO und In₂O₃. Nach dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen (vgl. S. 370) scheint die Möglichkeit einer solchen Mischung vorzuliegen.

hängig. Insbesondere beobachtet man an Präparaten, die durch Fällung des gelben Sulfids aus Lösungen, nachfolgendes Trocknen und Erhitzen in indifferenten Gasen gewonnen sind, in der Regel eine braune Farbe von verschiedener Tiefe. Möglicherweise liegt hier eine gewisse oberflächliche Oxydation vor; denn durch Schwefelung gelangt man auch bei solchen Produkten zu rotem Sulfid.

Schon bei etwa 850° erweist sich In_2S_3 als merklich flüchtig. Da aber im Sublimat deutlich Schwefel neben einem schwarzen oder braunen Produkt (vermutlich In_2S) zu erkennen ist, so liegt der Fall hier vielleicht ähnlich wie bei den Sauerstoffverbindungen, d. h. die Verflüchtigung ist an vorausgegangenen Zerfall geknüpft.

Im Einschlußröhrchen (vgl. weiter unten) wurde der Schmelzpunkt des In_2S_3 zu $1050 \pm 3^{\circ}$ bestimmt. Die Schmelze ist schwarz, desgleichen das aus dem Schmelzfluß erstarrte Sulfid. Fein zerrieben sieht es rot aus.

Die Dichte der vorher geschmolzen gewesenen Substanz wurde zu $4,90 \pm 0,01$ gefunden.

b) Das Indium-I-sulfid, In_2S . Dieses Sulfid ähnelt in Aussehen und Eigenschaften sehr der entsprechenden Sauerstoffverbindung. Seine Herstellung läßt sich im wesentlichen in gleicher Weise vornehmen wie die des In_2O . Nur gewinnt man das Ausgangsmaterial für die Hochvakuumsublimation zweckmäßig nicht durch Reduktion des Indium-III-sulfids, sondern durch direkte Vereinigung des Metalls mit der erforderlichen Menge von Schwefel. Zu diesem Zwecke läßt man über das auf etwa 450° erhitzte Metall in einem Strome von luftfreiem Kohlendioxyd etwas mehr als die der Formel In_2S entsprechende Menge Schwefel hinwegdestillieren. Die erhaltene schiefergraue Masse wird zerrieben und bei $650-700^{\circ}$ der Hochvakuumbehandlung unterworfen, wie das beim Indium-I-oxyd beschrieben ist. Das In_2S läßt sich leicht vom Kühlrohr abkratzen.

Die Analyse von 0,1494 g, die in Bromsalzsäure aufgelöst wurden, ergab 0,1320 g BaSO_4 , entsprechend 12,1% Schwefel; die Formel In_2S verlangt 12,26% S.

Wie In_2O , ist das Indium-I-sulfid in dünner Schicht gelb, in kompakter Masse schwarz und metallisch glänzend.

Der Schmelzpunkt liegt bei $653 \pm 5^{\circ}$. Die Dichte beträgt $5,92 \pm 0,01$ (geschmolzen gewesenes Produkt).

c) Das Indium-II-sulfid, InS . Diese Verbindung ist schon früher dargestellt und beschrieben worden (II, S. 314). Da man aber Zweifel hegen kann, ob die damals für die Individualität des erhaltenen Produktes herangezogenen Kriterien stichhaltig sind, wurden nunmehr die bei der Untersuchung der Indiumoxyde gewonnenen Erfahrungen auch auf die Sulfide angewandt. Es zeigte sich in der Tat, daß man in analoger Weise wie zum InO so auch zum InS gelangen kann.

Durch Zusammenbringen gewogener Mengen von Metall und Schwefel bei 650° wurde eine schiefergraue, homogen aussehende Masse erhalten, deren Zusammensetzung der summarischen Formel $\text{In}_2\text{S}_{1,86}$ entsprach. Für sie berechnet sich ein Gehalt von $85,6\%$ InS und $14,4\%$ In_2S . Bei dem nachfolgenden Erhitzen im Hochvakuum (bei 675°) sank in der Tat die Verdampfungsgeschwindigkeit in ganz charakteristischer Weise, als noch etwa 85% vom Ausgangsmaterial im Schiffchen waren. Die Farbe änderte sich dabei von Schiefergrau in Weinrot.

Die Analyse des Rückstandes ergab auf $0,0904$ g Substanz $0,1491$ g Bariumsulfat, entsprechend $22,65\%$ Schwefel. Der theoretische Schwefelgehalt für die Formel InS ist $21,83\%$.

Bei 850° verflüchtigt sich das Indium-II-sulfid im Hochvakuum recht schnell: etwa $0,1$ g verschwanden innerhalb einer Stunde vollkommen aus dem Schiffchen. In_2S_3 verhielt sich übrigens ganz gleichartig. Das Sublimat bestand in beiden Fällen aus In_2S und Schwefel. Ganz außerordentlich viel langsamer vollzieht sich dieser Prozeß in einem Strome indifferenten Gases, wie Stickstoff.

War durch die vorstehenden Beobachtungen die Existenz des Sulfids InS in Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten Erfahrungen im wesentlichen sichergestellt, wenn auch keine vollkommen analysenreine Substanz erhalten werden konnte — ganz wie beim Oxyd InO —, so erschien es doch wünschenswert, noch auf einem anderen, unabhängigen Wege den Nachweis für das Vorhandensein des Indium-II-sulfids zu führen. Ein solcher Weg bot sich bei den relativ niedrigen Schmelzpunkten der Indiumsulfide in der Aufnahme eines vollständigen Schmelzpunktsdiagramms.

Systematisch variierte Mischungen von Indium und Schwefel wurden durch Zusammenschmelzen in evakuierten und dann zugeschmolzenen Röhrchen aus Quarzglas hergestellt. Die durch längeres Erhitzen auf 850° und kurzes Nacherhitzen auf 1100° gewonnenen, ganz homogen aussehenden, alle Anzeichen erfolgter

Schmelzung aufweisenden Präparate wurden gepulvert und in nur 1,5 mm weite Quarzglasröhrchen eingefüllt, die ebenfalls leergepumpt und zugeschmolzen wurden. Im elektrischen Ofen wurde dann der Schmelzpunkt bestimmt, indem von 10 zu 10° der Zustand des Röhrcheninhalts geprüft wurde. Die Temperaturerhöhung um je 10° erfolgte innerhalb 10 Minuten.

Alle Pulver zeigten zunächst Sinterungserscheinungen, die sich teils durch beginnende Zusammenballung des Pulvers, teils durch Abnahme der Füllhöhe verriet. Der Schmelzpunkt war weiterhin in manchen Fällen durch deutliche Verflüssigung gekennzeichnet; in anderen allerdings bildete sich keine eigentliche Flüssigkeit, welche die Innenwand der Röhrchen benetzte, sondern die Masse ballte sich nur zu zähen Klumpen zusammen.

Die Tab. 5 enthält die Ergebnisse der Messungen. Die zweite Spalte gibt die Prozentgehalte der Mischungen an Indium, die dritte die atomare Zusammensetzung (x = Grammatome Schwefel auf 2 Grammatome Indium — allgemeine Formel: In_2S_x), die beiden folgenden die Sinterungspunkte (SiP.) und die Schmelzpunkte (SmP.) in Celsiusgraden.

Tabelle 5.

Nr.	Gew.-% In	x	SiP.	SmP.
1	87,8	1,00	643 \pm 5	653 \pm 5
2	85,0	1,26	633 \pm 3	641 \pm 5
3	82,7	1,50	597 \pm 12	641 \pm 5
4	80,7	1,71	578 \pm 8	643 \pm 7
5	78,2	2,00	680 \pm 10	692 \pm 5
6	77,2	2,11	675 \pm 10	698 \pm 8
7	76,0	2,26	660 \pm 10	688 \pm 10
8	75,3	2,35	659 \pm 10	677 \pm 7
9	74,1	2,50	798 \pm 8	801 \pm 4
10	72,2	2,76	828 \pm 8	875 \pm 5
11	70,5	3,00	1025 \pm 5	1050 \pm 3

Wenn auch die Genauigkeit der Bestimmungen an einzelnen Stellen nicht sehr groß ist, so ergibt sich doch sowohl aus den Schmelzpunkten als auch aus den Sinterungspunkten das gleiche Bild. Dieses wird besonders deutlich bei graphischer Wiedergabe der Ergebnisse.

Man erkennt klar ein Maximum in der (ausgezogenen) Kurve der Schmelzpunkte und in der (gestrichelten) Kurve der Sinterungspunkte bei derjenigen Zusammensetzung, die der Verbindung In_2S_2 (InS) entspricht. Zu beiden Seiten liegen eutektische Punkte (bei

$\text{In}_2\text{S}_{1,7}$ und bei $\text{In}_2\text{S}_{2,4}$). Ob die Ausbiegung bei $x = 2,5$ auf das Vorhandensein eines Sulfids In_4S_5 hinweist, bleibt vorläufig unentschieden. Wir kommen auf diese Frage bei der Besprechung der Farben der Sulfidpräparate zurück. Die Flachheit des Maximums bei $x = 2,0$ zeigt partiellen Zerfall des flüssigen Sulfids InS in die Komponenten In_2S und In_2S_3 (oder In_4S_5) an. Die Sachlage erinnert sehr an diejenige bei den Indiumjodiden (II, S. 310).

Alles in allem genommen, kann an der Existenz des Indium-II-sulfids InS nunmehr kein Zweifel mehr herrschen.

Versuche zur Gewinnung des InS aus Halogenverbindungen des zweiwertigen Indiums durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff unter geeignet erscheinenden Bedingungen sind fehlgeschlagen.

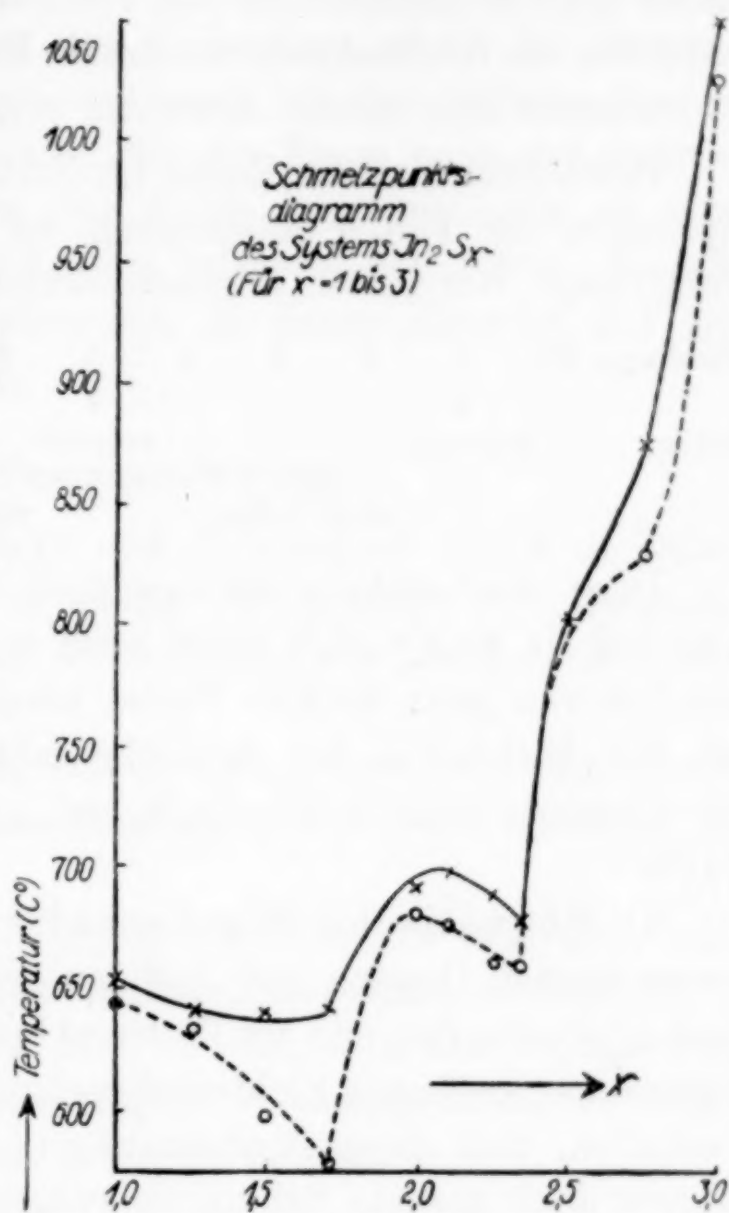


Fig. 1.

6. Hilfsbeobachtungen an Oxyden und Sulfiden.

a) Farberscheinungen. Von den drei Oxyden des Indiums, die mit Sicherheit bekannt geworden sind, zeigt InO die hellste Färbung (es ist vermutlich in reinem Zustande weiß), In_2O die dunkelste Farbe. Vergleichbar sind die Farben natürlich nur bei etwa gleichen Schichtdicken bzw. Körnungen.

Bei den Sulfiden ist das mittlere (InS) auffallend dunkelfarbig, unter vergleichbaren Bedingungen noch etwas dunkler als In_2S_3 . Aus Analogiegründen sollte man bei InS aber gerade die hellste Färbung, vielleicht hellrot oder gar gelb, erwarten. Eine solche helle Farbe des reinen InS würde sich mit der beobachteten dunkleren Färbung dann vertragen, wenn die nach dem Verlaufe der Schmelzpunktskurve anzunehmende Dissoziation des flüssigen InS in die Kom-

ponenten, mit denen es die Eutektika bei $\text{In}_2\text{S}_{1,7}$ und $\text{In}_2\text{S}_{2,4}$ bildet, wenigstens teilweise auch beim Erstarren bestehen bleibt. Da es keines großen Gehaltes an den dunkelfarbigem Nachbarverbindungen bedürfte, um die beobachtete dunkle Färbung des InS hervorzurufen, so erscheint eine solche Annahme möglich.

Betrachtet man die Reihe der Farbabstufungen, die den 11 In-S-Systemen der Tab. 5 entsprechen, so ergibt sich noch eine weitere Folgerung. Wir haben folgende Beziehungen:

Mischung Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	↓				↓				↓		↓
Farbe:	schwarz				weinrot				schwarz		braunrot
		→				→				→	
		wird heller				wird dunkler				wird heller	

Diese Farbenskala ist eigentlich nur dann verständlich, wenn man bei Nr. 9 ($x = 2,5$) einen Stoff mit individuellen Eigenschaften, nämlich von ganz dunkler Farbe, annimmt. Schon oben warfen wir bei der Diskussion des Schmelzpunktsdiagramms die Frage nach der Existenz eines Sulfids In_4S_5 auf. Auch die Farbenskala spricht dafür.

b) Magnetische Eigenschaften. Dünne Stäbchen aus den verschiedenen Oxyden und Sulfiden des Indiums (durch Füllung von Seidenpapierhüllen mit den Pulvern hergestellt) zeigten zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten ein so typisches, individuelles Verhalten, daß diese Beobachtungen trotz ihres qualitativen Charakters doch gewisse Schlußfolgerungen gestatten.

In_2O und In_2S erwiesen sich als ziemlich stark paramagnetisch, InO und InS zeigten die gleiche Eigenschaft, aber in sehr viel geringerem Grade, und In_2O_3 verhielt sich, wie auch In_2S_3 , indifferent.

Damit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, die Indium-II-Verbindungen nur als Mischungen aus den entsprechenden Derivaten des einwertigen und des dreiwertigen Indiums aufzufassen, eine Konsequenz, die den ja schon in anderer Weise geführten Beweis für die Existenz der Stoffe InO und InS noch stützt.

c) Ergebnisse der Röntgenographie. In der Absicht, den Gitteraufbau der Oxyde und der Sulfide des Indiums als Mittel für die Erkenntnis der damals noch zweifelhaften Individualität der den Formeln InO und InS entsprechenden Systeme zu benutzen, haben wir alle drei Verbindungen der beiden Reihen in Pulverform nach der Methode von DEBYE-SCHERRER mit der K_α -Strahlung des

Kupfers untersucht.¹⁾ Überraschenderweise zeigte sich aber, daß die Interferenzbilder bei allen 6 Stoffen weitgehend übereinstimmen. Zwischen InO und In_2O_3 einerseits und In_2O andererseits sind zwar gewisse Unterschiede vorhanden (erstere besitzen einige Interferenzlinien, die dem letzteren fehlen), und auch bei den Sulfiden finden sich solche Verschiedenheiten; aber für die Frage nach der Individualität der Indium-II-derivate war nichts Entscheidendes zu entnehmen. Wir versagen uns daher im Interesse der Kürze, Einzelheiten hier mitzuteilen, und verweisen in dieser Hinsicht auf die eingangs erwähnte Dissertation.

7. Kurze Zusammenfassung.

a) Die Fällung als Hydroxyd und Wägung als Oxyd ist keine Präzisionsmethode für die analytische Bestimmung des Indiums, weil das (notwendigerweise) nur schwach geglühte Oxyd noch etwas Wasser zurückhält.

b) Einwandfreie Ergebnisse erhält man, wenn man das Oxyd durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff (oder mit Schwefeldampf) in das Sulfid überführt.

c) Auch die Fällung und Wägung als Sulfid ist eine gute und bei zweckmäßiger Versuchsanordnung handliche Analysenmethode.

d) Die Existenz der Oxyde InO und In_2O (neben In_2O_3) und der Sulfide InS und In_2S (neben In_2S_3) ist sichergestellt, diejenige des Sulfids In_4S_5 wahrscheinlich gemacht worden.

¹⁾ Dem Direktor des Mineralogischen Instituts, Herrn Prof. Dr. O. WEIGEL, danken wir für die Überlassung der Apparatur und seinem Assistenten, Herrn Dr. E. KOLBE, für seine freundliche Hilfe bei den Messungen.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, April 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1928.

Über Dichten von Mischungen aus CdCl_2 und KCl im Schmelzflusse.

Von RICHARD LORENZ und HANS ADLER.

Für die Auswertung von Messungen der Oberflächenspannung von metallischem Cadmium gegen Gemische von Cadmiumchlorid und Kaliumchlorid im Schmelzflusse war die Kenntnis der Dichten der Salzphase bei verschiedenen Temperaturen erforderlich. Die diesbezüglichen Messungen wurden nach der schon früher verwendeten und etwas modifizierten¹⁾ Methode von TAMMANN und BRUNNER²⁾ ausgeführt, in diesem Falle nur mit dem Unterschiede, daß der Senkkörper an einer analytischen Wage befestigt war, die sich 1 Meter über dem Ofen befand, und selbstverständlich gegen Ausstrahlungen von unten her genügend und sorgfältig geschützt war. Benutzt wurde der Kreuzofen von LORENZ, der eine Durchsicht durch die Schmelzen erlaubt, so daß deren Beschaffenheit und die Lage des Senkkörpers in ihnen während der Beobachtungen kontrolliert werden konnte. Bei richtiger — oft beschriebener — Vorbereitung der Salze auf absolute Trockenheit, Hydrolysenfreiheit und Metallnebelfreiheit im Schmelzflusse, und geeigneter Wahl der schwer schmelzbaren Gläser lassen sich — wie ebenfalls schon oft hervorgehoben — alle Operationen mit geschmolzenen Salzen in tadelloser Sauberkeit durchführen, ein Angriff der Glaswände durch die Schmelzen kommt dann nicht in Frage.³⁾ In diesem Falle erwies sich das Supremaxglas von SCHOTT und Genossen in Jena als vorzüglich geeignet. Das Thermoelement Pt/Pt, Rh von HERAEUS wurde mit dem von der Reichsanstalt geeichten „Normalthermoelement“ unseres Institutes verglichen und überdies durch die Schmelzpunkte

¹⁾ RICHARD LORENZ, H. FREI und A. JABS, Dichten einiger geschmolzener Salze und deren Mischung bei verschiedenen Temperaturen. *Z. phys. Chem.* 61 (1908), 468.

²⁾ ERICH BRUNNER, *Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 350.

³⁾ Gegenteilige Ausführungen anderer Autoren lassen sich in den meisten Fällen auf unsachgemäßes experimentelles Arbeiten mit geschmolzenen Salzen zurückführen.

von Sn, Pb, NaCl und Ag nachkontrolliert. Abweichungen wurden nicht gefunden. Die EMK des Thermoelementes wurde mittels eines empfindlichen Spiegelgalvanometers auskompensiert. Die Temperaturmessung war bis auf $\frac{1}{10}^\circ$ genau. Der Senkkörper bestand aus einem Quarzgefäß, das mit Eisenstücken im Innern beschwert war. Durch Bewegung des Senkkörpers in der Schmelze und genaue Beobachtung desselben in scharfem durchfallenden Lichte konnte erkannt werden, ob Schlieren in den Schmelzen auftraten, die das Merkmal einer Temperaturinkonstanz in verschiedenen Teilen der Schmelze sind. Der Senkkörper hing an einem sehr dünnen Platiniridiumdraht an der analytischen Wage. Der Senkkörper wurde immer bis zu einer bestimmten Marke des Platiniridiumdrahtes in die Schmelze eingetaucht.

Tabelle 1.

Dichten von Mischungen von CdCl_2 und KCl .Volumen des Senkkörpers = $17,421 \text{ cm}^3$.Gewicht des Senkkörpers in Luft = $57,5481 \text{ g}$ bei $19,8^\circ \text{ C}$.

Temperatur $^\circ \text{C}$	Gewicht des in die Schmelze eintauchenden Senkkörpers	Dichte
Mischung I: 20 Mol-% CdCl_2 + 80 Mol-% KCl .		
702	24,85	1,877
685	24,71	1,885
649	24,40	1,903
636	24,30	1,953
Mischung II: 40 Mol-% CdCl_2 + 60 Mol-% KCl .		
598	17,34	2,308
609	17,50	2,299
705	18,76	2,227
720	18,94	2,216
649	17,95	2,273
651	18,01	2,270
Mischung III: 60 Mol-% CdCl_2 + 40 Mol-% KCl .		
612	10,94	2,676
609	10,91	2,677
608	10,88	2,679
690	12,19	2,604
695	12,34	2,595
700	12,38	2,593
701	12,42	2,591
656	11,68	2,633
653	11,65	2,635
651	11,63	2,636
Mischung IV: 80 Mol-% CdCl_2 + 20 Mol-% KCl .		
600	5,30	3,17
707	6,93	2,906
703	6,91	2,907
700	6,90	2,907
650	6,22	2,979

Bei den cadmiumchloridreichen Schmelzen trat als eine unvermeidliche Fehlerquelle bei höheren Temperaturen ein Verdampfen dieses Salzes aus der Mischung hervor, wobei die Schmelze stark rauchte, daher ihre Zusammensetzung sich ein wenig änderte und ferner am Aufhängedraht kleine Mengen von CdCl_2 niedergeschlagen wurden.

Vorstehende Tabelle 1 enthält die Ergebnisse dieser Messungen.

Bei graphischer Auftragung stellen die Zahlen der Tabelle jeweils teilweise gerade Linien dar, insbesondere verläuft die Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration bei konstanter Temperatur nahezu linear.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1928.

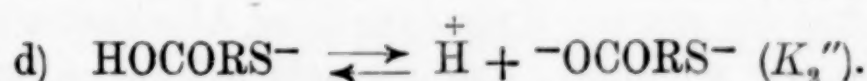
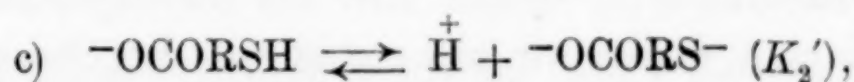
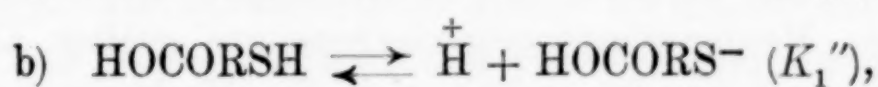
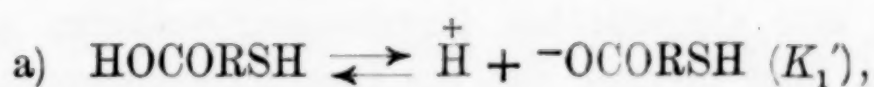
Zur elektrolytischen Dissoziation der zweibasischen Säuren.

IV. Die Dissoziationskonstanten einiger Merkapto-
monocarbonsäuren.

Von ERIK LARSSON.

Theoretischer Teil.

1. Die Monomerkaptomonocarbonsäuren HOCORSH (R sei ein organischer Rest) sind als zweibasische Säuren zu betrachten, da das Wasserstoffatom von sowohl der Carboxylgruppe wie der Merkapto-
gruppe gegen Metallatome vertauscht werden kann, wobei wenigstens bei den Alkalimetallen normale Salze entstehen. Als unsymmetrische zweibasische Säuren haben die Monomerkaptomonocarbonsäuren je zwei verschieden große erste (K_1' und K_1'') und zweite (K_2' und K_2'') Dissoziationskonstanten. Diese vier Dissoziationskonstanten bestimmen die folgenden Dissoziationsgleichgewichte:



Mit unseren gewöhnlichen experimentellen Methoden zur Ermittlung von Dissoziationskonstanten können wir keine von diesen vier elementaren Dissoziationskonstanten bestimmen. Wir erhalten statt ihrer zwei Bruttodissoziationskonstanten, eine erste K_1 :

$$K_1 = \frac{[\overset{+}{\text{H}}] \cdot \{[\text{-OCORSH}] + [\text{HOCORS}^-]\}}{[\text{HOCORSH}]} \quad (1)$$

und eine zweite K_2 :

$$K_2 = \frac{[\overset{+}{\text{H}}] \cdot [\text{-OCORS}^-]}{[\text{-OCORSH}] + [\text{HOCORS}^-]}. \quad (2)$$

Diese Bruttodissoziationskonstanten stehen in den folgenden Beziehungen zu den elementaren Konstanten¹⁾:

$$K_1 = K_1' + K_1'', \quad (3)$$

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_2'} + \frac{1}{K_2''} \quad (4a)$$

oder

$$K_2 = \frac{K_2' \cdot K_2''}{K_2' + K_2''}. \quad (4b)$$

Die folgenden Überlegungen beziehen sich nur auf Säuren, in welchen die Carboxylgruppe und die Mercaptogruppe beide aliphatisch gebunden sind.

2. Von vornherein ist zu erwarten, daß die Dissoziationskonstante der Stufe (a) von etwa derselben Größenordnung wie die der Oxysäure HOCOROH sei. Dies geht aus einem Vergleich zwischen den schon bekannten Dissoziationskonstanten der Phenylthioglykolsäure ($K = 3,0 \cdot 10^{-4}$)²⁾ und Phenylglykolsäure ($K = 7,6 \cdot 10^{-4}$)³⁾, sowie der Äthylthioglykolsäure ($K = 1,83 \cdot 10^{-4}$)⁴⁾ und Äthylglykolsäure ($K = 2,34 \cdot 10^{-4}$)³⁾ hervor. In diesen Fällen sind die Dissoziationskonstanten der schwefelhaltigen Säuren von etwa derselben Größenordnung wie die Dissoziationskonstanten derjenigen Säuren, die ein Sauerstoffatom an der Stelle des Schwefelatoms enthalten.

Da nun alle aliphatischen Oxymonocarbonsäuren stärker als etwa 10^{-5} sind, folgt hieraus, daß die Dissoziationskonstante K_1' der Stufe (a) einer Monomerkaptomonocarbonsäure größer als 10^{-5} ist.

In der Dissoziation (b) verhält sich die Mercaptosäure als ein Mercaptan. Zurzeit wissen wir nur wenig von der Säurestärke der Mercaptane. Aus der starken Hydrolyse ihrer Alkalisalze in wäßriger Lösung müssen wir schließen, daß sie sehr schwache Säuren sind. Voraussichtlich sind ihre Dissoziationskonstanten kleiner als die des Schwefelwasserstoffs in der ersten Stufe ($K_1 = 8 \cdot 10^{-8}$). Aus dem Fehler, den man erhält, wenn man die Lösung eines Mercaptans mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert, habe ich die Dissoziationskonstanten von Äthyl- und Isoamylmercaptan zu etwa 10^{-10} geschätzt. Dieser Wert dürfte bei weitem nicht richtig sein. Er

¹⁾ Vgl. R. WEGSCHEIDER, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften, math.-nat. Klasse 2(b) 111 (1902), 450.

²⁾ L. RAMBERG, Bestämning av några affinitetskonstanter. Lund 1901.

³⁾ WILHELM OSTWALD, Z. phys. Chem. 3 (1889), 241, 369.

⁴⁾ L. RAMBERG, Ber. 40 (1907), 2588.

gibt uns jedenfalls eine Vorstellung von der Schwäche der aliphatischen Mercaptane. Die Substitution eines Wasserstoffatoms gegen eine Carboxylgruppe erhöht wahrscheinlich die Stärke der Merkapto-
gruppe. Jedoch kann diese Erhöhung nicht so groß sein, daß wir nicht in (3) K_1'' an der Seite von K_1' vernachlässigen können. Wir haben somit

$$K_1 = K_1'. \quad (5)$$

3. Nach meinen Messungen im folgenden sind die ersten Dissoziationskonstanten und somit auch die Dissoziationskonstanten der Carboxylgruppen einiger Merkaptosäuren bei 25° wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Thioglykolsäure } K_1 &= 2,1 \cdot 10^{-4}, \\ \alpha\text{-Thiomilchsäure } K_1 &= 2,0 \cdot 10^{-4}, \\ \beta\text{-Thiomilchsäure } K_1 &= 0,46 \cdot 10^{-4}, \\ \alpha\text{-Merkaptoisobuttersäure } K_1 &= 1,26 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Nach Messungen von WILHELM OSTWALD¹⁾ sind die Dissoziationskonstanten der entsprechenden Oxysäuren:

$$\begin{aligned} \text{Glykolsäure } K &= 1,5 \cdot 10^{-4}, \\ \alpha\text{-Oxypropionsäure } K &= 1,38 \cdot 10^{-4}, \\ \beta\text{-Oxypropionsäure } K &= 0,31 \cdot 10^{-4}, \\ \alpha\text{-Oxyisobuttersäure } K &= 1,06 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

In allen vier Fällen ist somit die Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe der Merkaptosäure größer als die der entsprechenden Oxysäure. Das Verhältnis zwischen den Dissoziationskonstanten ist 1,2—1,5.

4. Über die gegenseitige Größe der beiden zweiten Dissoziationskonstanten K_2' und K_2'' einer Monomerkaptomonocarbonsäure können wir nur so viel sicher sagen, daß K_2' viel kleiner als K_2'' sein dürfte. Es würde somit für die zweite Dissoziationskonstante K_2 gelten:

$$K_2 = K_2'. \quad (6)$$

Wenn die Einwirkung der geladenen COO^- -Gruppe auf die Abdissoziation des Wasserstoffatoms in $-\text{OCORSH}$ nur auf die freie Ladung beruhte, würde K_2' und damit auch K_2 kleiner als die Dissoziationskonstante des Mercaptans HRSH sein. Jedoch sind auch andere Wirkungen vorhanden, die in entgegengesetzter Richtung wirken können.

¹⁾ WILHELM OSTWALD, l. c.

5. Nach meinen Messungen haben die vier im vorigen erwähnten Merkaptosäuren die folgenden zweiten Dissoziationskonstanten:

$$\begin{aligned}\text{Thioglykolsäure } K_2 &= 2,1 \cdot 10^{-11}, \\ \alpha\text{-Thiomilchsäure } K_2 &= 2,0 \cdot 10^{-11}, \\ \beta\text{-Thiomilchsäure } K_2 &= 2,9 \cdot 10^{-11}, \\ \alpha\text{-Merkaptoisobuttersäure } K_2 &= 0,48 \cdot 10^{-11}.\end{aligned}$$

Die Zahlen gelten bei etwa 20° . Der Unterschied zwischen den Dissoziationskonstanten der drei ersten Säuren ist nicht groß. Meine Messungen sind nicht genügend genau, um zu entscheiden, ob dieser Unterschied wirklich sei. Die Dissoziationskonstante der α -Merkaptoisobuttersäure ist viel kleiner als die Dissoziationskonstanten der anderen Säuren.

Ein gewisses Interesse bietet ein Vergleich zwischen den zweiten Dissoziationskonstanten dieser Merkaptosäuren mit den Dissoziationskonstanten der Carboxylgruppen in den einwertigen Anionen der folgenden Säuren:

$$\begin{aligned}\text{Malonsäure} \quad 2K_2 &= 2,0 \cdot 10^{-6}, \\ \text{Methylmalonsäure} \quad 2K_2 &= 1,4 \cdot 10^{-6}, \\ \text{Bernsteinsäure} \quad 2K_2 &= 4,6 \cdot 10^{-6}, \\ \text{Dimethylmalonsäure} \quad 2K_2 &= 0,6 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

K_2 ist die zweite Dissoziationskonstante der Dicarbonsäure. Die Dissoziationskonstante einer Carboxylgruppe in dem Anion ist doppelt so groß. Das einwertige Anion einer dieser Säuren enthält als ionogene Gruppe eine Carboxylgruppe statt einer Merkaptogruppe. Die Dissoziationskonstanten der Carboxylgruppen in diesen Anionen würden wohl in annähernd derselben Weise wie die Merkaptogruppen in den einwertigen Merkaptosäureanionen von den COO^- -Gruppen beeinflusst werden. Es ist somit eine Parallelität zwischen $2K_2$ dieser zweibasischen Carbonsäuren und K_2 der Merkaptosäuren zu erwarten. Diese Erwartung wird auch bestätigt. $2K_2$ einer Dicarbonsäure ist 70000 bis 200000 mal größer als K_2 der entsprechenden Merkaptosäure.

Betreffs der angeführten zweiten Dissoziationskonstanten der Dicarbonsäuren ist zu erwähnen, daß sie alle aus der Arbeit W. A. SMITH's¹⁾ genommen sind. Sie sind aus Messungen bei 100° berechnet und sind daher nicht ohne weiteres für Zimmertemperatur gültig. Jedoch dürften sie unserem Zweck genügen, ein ungefähres Bild von der gegenseitigen Größe der zweiten Dissoziationskonstanten dieser Säuren zu geben.

¹⁾ W. A. SMITH, *Z. phys. Chem.* **25** (1898), 144, 193.

Experimenteller Teil.

Präparatives.

6. Ich habe insgesamt vier Merkaptosäuren untersucht: Thioglykolsäure, α - und β -Thiomilchsäure und α -Merkaptoisobuttersäure. Diese Säuren wurden nach den unten angegebenen Methoden dargestellt. Zur Reinigung wurden sie unter vermindertem Druck (15—20 mm) destilliert. Die Thioglykolsäure und die α -Thiomilchsäure wurden je dreimal, die beiden anderen Säuren je zweimal destilliert. Für die Messungen wurde eine Mittelfraktion bei der letzten Destillation aufgenommen. Die Äquivalentgewichte der Säuren wurden durch Titration mit 0,1-n Natronlauge und mit Neutralrot als Indicator bestimmt. Ebenso wurden die Äquivalentgewichte der Thioglykolsäure und der beiden Thiomilchsäuren durch Titration mit Jodlösung in saurer Lösung ermittelt. Die α -Merkaptoisobuttersäure läßt sich nicht in dieser Weise bestimmen. Sie verbraucht eine viel zu große Jodmenge. Die alkalimetrisch und jodometrisch ermittelten Äquivalentgewichte stimmten auf 1⁰/₀₀ mit den berechneten überein.

Die Thioglykolsäure wurde durch Reduktion von aus Natriummonochloracetat und Natriumbisulfid dargestellter Dithiodiglykolsäure erhalten.¹⁾ Die Reduktion wurde mit 2⁰/₀ igem Natriumamalgam in schwach saurer Lösung ausgeführt. — Die α -Thiomilchsäure wurde durch Reduktion von Trithiodilactylsäure dargestellt, die durch Sättigung einer 50⁰/₀ igen wäßrigen Brenztraubensäurelösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde.²⁾ Als Reduktionsmittel wurde auch hier 2⁰/₀ iges Natriumamalgam verwendet. — Die β -Thiomilchsäure und die α -Merkaptoisobuttersäure wurden nach Angaben von E. BIILMANN³⁾ aus den entsprechenden Xantogenatfettsäuren dargestellt.

Die Ermittlung der ersten Dissoziationskonstanten.

7. Die ersten Dissoziationskonstanten der Säuren wurden aus den molekularen Leitfähigkeiten ihrer wäßrigen Lösungen bei 25⁰ berechnet. Diese wurden nach der bekannten Methode von KOHLRAUSCH-OSTWALD bestimmt. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mittels einer 0,01-n Kaliumchloridlösung bestimmt. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung wurde bei 25,0⁰ zu 0,001412

¹⁾ *Ann.* **353** (1907), 124.

²⁾ *Journ. prakt. Chem.* [2] **29** (1884), 368.

³⁾ E. BIILMANN, *Ann.* **348** (1907), 120.

gesetzt. Für jede Säure wurde eine Ausgangslösung bereitet, deren Konzentration alkalimetrisch und wenn möglich auch jodometrisch bestimmt wurde. Die Verdünnung dieser Lösung geschah in dem Leitfähigkeitsgefäß. Für die Bereitung und Verdünnung der Lösungen wurde Wasser verwendet, das durch Hindurchleiten von Stickstoff sauerstofffrei gemacht worden war. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers war bei 25° $1 \cdot 10^{-6}$ rec. Ohm. Dafür wurden die Leitfähigkeiten nicht korrigiert. Alle Messungen wurden im Thermostaten bei 25,0° ausgeführt. Die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten μ_c bei verschiedenen Konzentrationen c sind in den Tabellen 1—4 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Thioglykolsäure.

c	μ_c	μ_c/μ_0	α	$-\log K_1$
0,0620	22,80	0,0594	0,0604	3,68
0,0310	31,90	0,0831	0,0843	3,67
0,01550	44,50	0,1159	0,1171	3,67
0,00775	61,3	0,1596	0,1610	3,66
0,00388	82,8	0,2156	0,2171	3,67
0,001938	112,0	0,2917	0,2935	3,66
0	384	—	—	—

Mittel: 3,67

 $K_1: 2,1 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2.

 α -Thiomilchsäure.

0,0512	24,88	0,0650	0,0680	3,68
0,02560	34,10	0,0890	0,0900	3,69
0,01280	47,00	0,1227	0,1238	3,70
0,00640	64,5	0,1684	0,1696	3,69
0,00320	88,3	0,2306	0,2320	3,69
0,001600	116,2	0,3034	0,3049	3,69
0,000800	151,2	0,3948	0,396	3,71
0	383	—	—	—

Mittel: 3,69

 $K_1: 2,0 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3.

 β -Thiomilchsäure.

0,0766	9,50	0,0248	0,0251	4,36
0,0383	13,40	0,0350	0,0354	4,35
0,01915	18,55	0,0484	0,0488	4,36
0,00958	25,91	0,0677	0,0682	4,36
0,00479	35,95	0,0939	0,0944	4,30
0,002394	49,8	0,1300	0,1304	4,32
0	383	—	—	—

Mittel: 4,34

 $K_1: 4,6 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.
 α -Merkaptoisobuttersäure.

c	μ_c	μ_c/μ_0	α	$-\log K_1$
0,0340	24,0	0,0627	0,0635	3,89
0,01700	33,1	0,0869	0,0878	3,89
0,00850	45,2	0,1186	0,1195	3,91
0,00425	62,1	0,1630	0,1641	3,91
0,002125	83,6	0,2194	0,2207	3,91
0	381	—	—	—
Mittel:				3,90
				$K_1: 1,26 \cdot 10^{-4}$

Aus den molekularen Leitfähigkeiten habe ich die in den dritten Kolonnen der Tabellen stehenden klassischen Dissoziationsgrade μ_c/μ_0 berechnet. μ_0 ist die Grenzleitfähigkeit der Säure bei unendlicher Verdünnung. Sie wurde aus der Atomzahl geschätzt. Um die wahren Dissoziationsgrade α zu bekommen, habe ich die Werte von μ_c/μ_0 mit dem Leitfähigkeitsverhältnis der Salzsäure bei der Konzentration $c\alpha$ dividiert. Aus α wurde dann $-\log K_1$ nach der Formel

$$-\log K_1 = -\log c - 2 \log \alpha + \log (1 - \alpha) + 0,4 \sqrt[3]{c\alpha} \quad (7)$$

berechnet. Bei diesen Berechnungen habe ich nicht die Viskosität der Lösungen und die Wasseraktivitäten derselben berücksichtigt, was erlaubt ist, wenn die Lösungen so verdünnt sind, wie die hier untersuchten. Es wurde weiter angenommen, daß die Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit derselben Formel berechnet werden könnten, die für Essigsäure gilt. Diese Annahme macht wohl die erhaltenen Konstanten etwas unsicher. Jedoch ist die Unsicherheit nicht groß, da die Aktivitätskorrekturen klein sind, höchstens etwa 0,06 in den Logarithmen der Dissoziationskonstanten.

Von den vier untersuchten Säuren ist nur die Thioglykolsäure bezüglich ihrer ersten Dissoziationskonstante untersucht. WILHELM OSTWALD²⁾ hat für sie $K_1 = 2,25 \cdot 10^{-4}$ bei 25° gefunden. OSTWALD selbst betrachtet diesen Wert nur als annähernd richtig, da die verwendete Säure mit aller Sicherheit nicht rein gewesen wäre. Es kann daher nicht verwundern, daß P. KLASON und T. CARLSON³⁾ einen anderen Wert, nämlich $K_1 = 2,9 \cdot 10^{-4}$, erhielten. Korrigiert man diesen Wert für die interionischen Kräfte, wird er etwas kleiner $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-4}$, somit höher als der von mir gefundene $K_1 = 2,1 \cdot 10^{-4}$.

¹⁾ Vgl. E. SCHREINER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921), 181.

²⁾ WILHELM BILTZ, l. c.

³⁾ P. KLASON u. T. CARLSON, *Ber.* 39 (1906), 732.

In P. WALDEN'S Arbeit „Das Leitvermögen der Lösungen“¹⁾ sind die Leitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten von der Thioglykolsäure und den beiden Thiomilchsäuren zusammengestellt. Die angeführten Zahlen gelten aber für ganz andere Säuren.

Die Ermittlung der zweiten Dissoziationskonstanten.

8. Die zweiten Dissoziationskonstanten der Merkaptosäuren wurden aus den Wasserstoffionenaktivitäten in Lösungen, die gleichzeitig das saure Salz NaOCORSH und das neutrale Salz NaOCORSNa enthielten, hergeleitet. Ist die Lösung bezüglich der beiden Salze *b*- bzw. *c*-molar, gilt annähernd in alkalischer Lösung:

$$\left. \begin{aligned} [\text{HOCORS}^-] + [-\text{OCORSH}] &= b + [\text{OH}^-] \\ [-\text{OCORS}^-] &= c - [\text{OH}^-] \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Hydroxylionenkonzentration der Lösung können wir aus der gemessenen Wasserstoffionenaktivität a_{H} mit Hilfe des Aktivitätsprodukts des Wassers ($10^{-14,24}$) berechnen:

$$-\log [\text{OH}] = 14,24 + \log a_{\text{H}} + \log f_{\text{OH}}, \quad (9)$$

f_{OH} ist der Aktivitätskoeffizient des Hydroxylions in der Lösung. Sein Wert wurde nach der Formel

$$\log f_{\text{OH}} = -0,2 (\alpha_1 + 2\alpha_2) \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}} \quad (10)$$

berechnet. Über die Bedeutung der Buchstaben in dieser Formel möchte ich auf eine frühere Arbeit²⁾ verweisen.

Für die zweite Dissoziationskonstante K_2 gilt:

$$K_2 = a_{\text{H}} \frac{c - [\text{OH}^-]}{b + [\text{OH}^-]} \cdot \frac{f_{\text{X}}}{f_{\text{HX}}}, \quad (11)$$

wo f_{HX} und f_{X} die Aktivitätskoeffizienten des ein- bzw. zweiwertigen Säureanions sind. Diese wurden nach der früher verwendeten Formel berechnet. $2\beta_2 - \beta_1$ wurde gleich 0,5 gesetzt.

Die gemessenen Salzlösungen wurden durch Zusammenmischen von titrierten Merkaptosäurelösungen und kohlensäurefreier Natronlauge in berechneten Mengen dargestellt. Die Wasserstoffionenaktivitäten der so erhaltenen Lösungen versuchte ich zuerst elektrometrisch mit der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode zu bestimmen. Diese Versuche scheiterten jedoch daran, daß die Lösungen die Wasserstoffelektroden vergifteten. Die Chinhydronelektrode konnte

¹⁾ II. Teil, S. 148, Leipzig 1924.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 281.

auch nicht verwendet werden, weil die Chinonkomponente des Chinhydrons die Merkaptosäuren zu den entsprechenden Dithiodifettsäuren oxydierte. Ich ging deshalb dazu über, die Wasserstoffionenaktivitäten colorimetrisch mit Indicatoren zu bestimmen. Als Indicatoren wurden teils Alizarin gelb R, teils Thymolphthalein verwendet. Die Vergleichslösungen waren Glykokoll und Natronlauge nach S. P. L. SÖRENSEN.¹⁾ Die negativen Logarithmen der Wasserstoffionenaktivitäten ($-\log a_H$) der Vergleichslösungen wurden durch Addition von 0,05 zu den von SÖRENSEN angegebenen p_H -Werten. Es wurde angenommen, daß Versuchslösung und Vergleichslösung dieselbe Wasserstoffionenaktivität hätte, wenn der Indicator in ihnen dieselbe Farbe hätte. Diese Annahme ist nur richtig, wenn die Aktivitätskoeffizienten der Indicatorionen und der Indicator-molekeln in den beiden Lösungen gleich groß sind. Soweit es sich um die Einwirkung der Ionenladungen auf die Aktivitätskoeffizienten der Indicatorionen handelt, ist es möglich, die erhaltenen Wasserstoffionenaktivitäten annähernd hierfür zu korrigieren. Eine solche Korrektur habe ich aber nicht eingeführt, denn teils sind die Korrekturen nicht groß, teils halte ich die gefundenen Wasserstoffionenaktivitäten hierfür nicht genügend genau zu sein. Diese wurden ohne Colorimeter bestimmt und eine größere Genauigkeit als etwa 0,1 in den Logarithmen wurde nicht angestrebt.

Die gefundenen Wasserstoffionenaktivitäten und die daraus berechneten Dissoziationskonstanten sind in den Tabellen 5—8 zusammengestellt.

Tabelle 5.
Thioglykolsäure.

<i>b</i>	<i>c</i>	Indicator	$-\log a_H$	$-\log K_2$
0,021	0,021	Alizarin gelb R	10,35	10,63
0,021	0,021	Thymolphthalein	10,45	10,73
0,016	0,026	Alizarin gelb R	10,65	10,63
			Mittel:	10,67
			K_2 :	$2,1 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 6.
 α -Thiomilchsäure.

0,0201	0,0201	Alizarin gelb R	10,50	10,76
0,0300	0,0300	"	10,35	10,64
			Mittel:	10,70
			K_2 :	$2,0 \cdot 10^{-11}$

¹⁾ S. P. L. SÖRENSEN, *Compt. rend. du Lab. de Carlsberg* 8 (1909), 1.

Tabelle 7.
 β -Thiomilchsäure.

<i>b</i>	<i>c</i>	Indicator	$-\log a_H$	$-\log K_2$
0,0175	0,0175	Alizarin gelb R	10,30	10,56
0,0175	0,0175	Thymolphthalein	10,25	10,51
				Mittel: 10,54
				K_2 : $2,9 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.
 α -Merkaptoisobuttersäure.

0,0111	0,0111	Alizarin gelb R	11,05	11,33
0,0300	0,0300	„	11,00	11,30
				Mittel: 11,32
				K_2 : $0,48 \cdot 10^{-11}$

Bezüglich der zweiten Dissoziationskonstante der Thioglykolsäure ist zu erwähnen, daß ihr Wert in der neuen Beilsteinauflage¹⁾ zu $3,3 \cdot 10^{-5}$ angegeben wird. Die Bestimmung sollte von WEGSCHEIDER herrühren. Diese Angabe ist jedoch unrichtig. Der Wert gilt nicht für Thioglykolsäure, sondern für die Thiodiglykolsäure.

Zusammenfassung.

Die gegenseitige Größe der beiden ersten bzw. zweiten Dissoziationskonstanten einer aliphatischen Monomerkaptomonocarbonsäure wurde, soweit es möglich war, geschätzt. Es wurde gezeigt, daß für die experimentell bestimmbare erste Dissoziationskonstante nur die Stärke der Carboxylgruppe in der undissoziierten Säuremolekel ausschlaggebend ist. Für die zweite Bruttodissoziationskonstante ist nur die Merkaptogruppe in dem einwertigen Säureanion bestimmend.

Die ersten Dissoziationskonstanten der Thioglykolsäure, α - und β -Thiomilchsäure und α -Merkaptoisobuttersäure wurden mit der Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Die zweiten Dissoziationskonstanten dieser Säuren wurden aus den colorimetrisch bestimmten Wasserstoffionenaktivitäten in Lösungen von Gemischen aus sauren und neutralen Salzen hergeleitet.

¹⁾ Bd. III (Berlin 1921), S. 244.

Lund, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, März 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1928.

Über Molekular- und Atomvolumina. 19.¹⁾

Über die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns.

Von WILHELM BILTZ und CURT FENDIUS.²⁾

Präparatives und Analytisches.

Die Bildungswärmen von UCl_4 und UCl_3 sind von den Verfassern dieser Abhandlung kürzlich ermittelt worden³⁾; im übrigen ist aber über die Verwandtschaft der Halogene zu den Metallen der Chromgruppe nichts Systematisches bekannt. Man ist daher bei der Darstellung der Stoffe vorläufig auf die möglichst feinfühligste Handhabung und Ausgestaltung der vorliegenden Arbeitsrezepte angewiesen und das ist, wie bereits KOPPEL⁴⁾ gelegentlich beim Wolfram hervorhob, darum unter Umständen recht mißlich, weil die Affinitätsintervalle der Stoffe hier oftmals ebenso gering zu sein scheinen, wie sie es bei den Oxydstufen sind. Sichere Arbeitsvorschriften besitzen wir für die Darstellung von UCl_4 , WCl_6 , MoCl_5 und MoCl_3 . Für MoCl_2 wurde eine einfache Art der Darstellung aufgefunden. Die Störungen bestehen bei der Herstellung von UCl_3 in einer Reaktion mit dem Glase; beim WCl_5 ist es aus dem oben erwähnten Grunde nicht leicht, die Reduktion des WCl_6 bis zur gewünschten Stufe gerade zu treffen; WCl_4 ist durch Aufchlorieren der niederen Chloride zu erhalten; aber der Vorgang verlief nie vollständig; bei MoCl_4 stört eine physikalische Schwierigkeit; das bei der Verdichtung entstehende Pulver ist selbst durch elektrische Kondensation nur in sehr geringer Ausbeute vom Strome der Abgase zu trennen. WCl_2 wird sich vermutlich einfacher, als bisher, nach unserer für MoCl_2 ausgearbeiteten Vorschrift herstellen lassen. UCl_5 besitzt unter Normalbedingungen einen zu hohen Chlordruck,

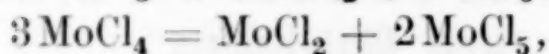
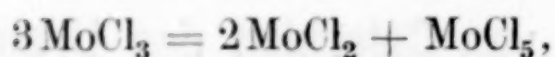
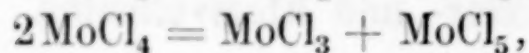
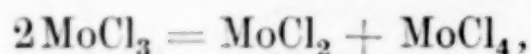
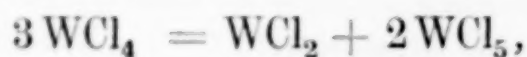
¹⁾ Abh. 18, W. BILTZ und G. BALZ, *Z. anorg. Chem.* **170** (1928), 327.

²⁾ Ausführlicheres, insbesondere über präparative Einzelheiten, findet sich im Manuskript-Exemplar der Dissertation von CURT FENDIUS. Hannover 1928.

³⁾ Hierüber wird demnächst berichtet werden.

⁴⁾ ABEGG's Handbuch, vierter Band, I, 2, S. 751.

als daß es für unsere Messungen in Betracht kam. Die mittleren Chlorierungsstufen des Wolframs und Molybdäns verhalten sich wie Mischverbindungen ihrer Chlor reicheren und Chlor ärmeren Nachbarn:



welche Reaktionen u. U. rückläufig geleitet werden können. Möglicherweise kann die Erkundung der chemischen Verwandtschaft von Wolfram und Molybdän zu Chlor hier einsetzen.

Im einzelnen verfuhr man, wie folgt:

UCl_4 . Darstellung im Anschlusse an A. VOIGT und W. BILTZ¹⁾; doch erwies es sich, um Bildung von gelbem Oxychlorid möglichst einzuschränken, als vorteilhaft, bei der Chlorierung des Urandioxyds reichlich Zuckerkohle, etwa ein Drittel des UO_2 -Gewichtes zuzufügen und das Gemisch mit Zuckerkohle zu überdecken. Beim Umdestillieren, weniger bei der Darstellung selber, wurde das Glasrohr stark angegriffen und mit einer braunen Oxyd- bzw. Silikat-haut bedeckt. Somit ist es verfehlt, etwa auf diesem Wege das Präparat „reinigen“ zu wollen; es wird vielmehr um so schlechter, je häufiger man destilliert. Einmalige Destillation genügt vollkommen, um das Chlorid von nichtflüchtigen Reaktionsresten zu trennen. Für die Analyse ist es vorteilhafter, die zunächst entstandene Lösung des Uranosalzes mit Ammoniakwasser zu fällen, als vorher zu oxydieren; denn das Uranooxydhydrat läßt sich sehr gut filtrieren und, falls man Papierbrei zugefügt hat, leicht durch Verglühen zu U_3O_8 oxydieren.

UCl_3 . Nach PÉLIGOT bzw. A. ROSENHEIM und H. LOEBEL²⁾ wurde UCl_4 in demselben Rohre, in dem es dargestellt war, mit sehr sorgsam gereinigtem Wasserstoff zuerst unterhalb Rotglut, zuletzt bei schwacher Rotglut reduziert, bis die Abgase chlorwasserstofffrei erschienen. Das mattbraune, sehr hygroskopische Reduktionsgut haftete fest am Glase. Beim Lösen des mechanisch abgetrennten Produktes hinterblieb stets etwas braunes bis ziegelrotes Uranosilikat. Da die Zusammensetzung des Präparates nur in einem Falle der geforderten nahe kam, berechnete man die Dichte des Rein-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 281.

²⁾ Z. anorg. Chem. **57** (1908), 234.

produktes durch Extrapolation der Messungen an den unreinen Präparaten. Wenn man sich, wie das meistens der Fall war (vgl. Tabelle 1 S. 391), zur Ermittlung des Reinheitsgrades auf eine Chlorbestimmung beschränkte, ohne vorher Uran auszufällen, war es nötig, vor dem Silbernitratzusatz zu oxydieren, weil das niedrigwertige Uran Silbernitrat zu Metall reduziert.

WCl_6 . Unsere Erfahrungen über die Befreiung eines Handelspräparates vom flüchtigeren, roten Oxychlorid decken sich mit denen von VOIGT und BILTZ¹⁾, nicht aber die über die analytische Bestimmung von Chlor bei Gegenwart von Wolframsäure. A. RODEBURG²⁾ hat vorgeschlagen, bei der Fällung des Chlorsilbers die Wolframsäure in der saueren Lösung durch Phosphorsäure komplex zu binden und so ihr Mitausfallen zu verhindern. Nach Erfahrungen von C. FENDIUS³⁾ gelingt das bei Gegenwart von nur wenig Wolframsäure in der Tat vollständig; bei viel Wolframsäure ist es ratsam, das gefällte Chlorsilber nochmals in Ammoniak zu lösen und umzufällen. Aber es gelingt in keinem Falle bei Anwesenheit von Kaliumionen oder Ammoniumionen, wie solche die Arbeitsweise von RODEBURG vorsieht, und wie sie auch normalerweise vom alkalischen Lösen der Einwäge her zugehen sein werden. Die Störung liegt in dem Ausfallen von ammonium- oder kaliumhaltigen, schwer in saurem Wasser löslichen, weißen Niederschlägen, die dem bekannten Molybdänophosphat der Analyse entsprechen. Die Arbeitsvorschrift von C. FENDIUS lautet also: Lösen des Wolframchlorids mit Hilfe von Natronlauge, Ansäuern und Abfiltrieren der Hauptmenge Wolframsäure, Zusatz von Phosphorsäure

Beleganalysen.

Nr.	cm ³ Natriumwolframatlösung; 10 g WO ₃ im Liter		cm ³ H ₃ PO ₄ <i>d</i> = 1,349	mg Cl als NaCl zugesetzt	Gef. mg Chlor	
					einmal gefällt:	um- gefällt:
1	10	Hauptmenge WO ₃ nicht vorher abgetrennt	10	61,6	63,0	62,3
2	10		20	61,6	62,8	62,5
3	10	Hauptmenge WO ₃ vorher abgetrennt	10	61,6	62,0	61,9
4	10		5	60,2	60,5	60,3
5	20		5	60,2	60,7	60,4
6	10		5	120,4	120,7	120,3
7	20		5	120,4	120,7	120,3

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 300.

²⁾ Vgl. A. FISCHER und A. RODEBURG, Z. anorg. Chem. **81** (1913), 181; ausführlicher bei A. RODEBURG, Dissertation. Aachen 1912.

³⁾ Ausführlicher geschildert in der Festschrift zum 50. Geburtstag von W. BILTZ, 1927.

und Fällen des Chlorsilbers. Ein so hergestellter Niederschlag ändert auch beim Umfällen aus Ammoniakwasser sein Gewicht nicht mehr nennenswert, ist also hinreichend rein.

Wie man sieht, gewährt hier bei Abwesenheit der schädlichen Kationen der Phosphorsäure-Zusatz auch gegen große Wolframsäuremengen weitgehenden Schutz (Nr. 1—2); noch besser ist es, wie in der Arbeitsvorschrift angegeben, die Hauptmenge Wolframsäure zu entfernen (Nr. 3—7).

WCl_5 . Im Anschluß an die bei VOIGT und BILTZ beschriebenen Erfahrungen mit der Methode von ROSCOE wurde ein WCl_6/H_2 -Gemisch durch ein 400° warmes Rohr geleitet. Es gelang nicht, die Reduktion exakt bis zu WCl_5 zu führen. Der Unterschub des Präparates an Wolfram ließ auf einen Gehalt von etwa 4% WCl_6 schließen. Bescheidene Ansprüche an die Genauigkeit des analytischen Befundes täuschen hier leicht über solche Mängel der Präparate hinweg, weil der Unterschied im Wolframwerte zwischen WCl_6 und WCl_5 nur 4,56% beträgt.

WCl_2 . Das Arbeitsprinzip von ROSCOE¹⁾ sagt aus, man solle ein durch Reduktion von WCl_6 erhaltenes Gemisch aus WCl_4 und WCl_2 erhitzen, wobei sich WCl_4 in WCl_2 und flüchtiges WCl_5 spaltet. Ein neueres Verfahren von A. LINDNER und A. KÖHLER²⁾ (Reduktion mit Hilfe von metallischem Aluminium) kam für uns nicht in Frage, weil es ein Gemisch fester Reaktionsprodukte liefert. Zur Ausführung des Verfahrens von ROSCOE leitete man in ein Glasrohr, das WCl_6 auf eine längere Strecke verteilt enthielt, von links her gereinigten Wasserstoff und erhitze eine Stelle rechts neben dem WCl_6 -Pulver mit freier Flamme mäßig stark; über diese Stelle destillierte das zunächst gelegene WCl_6 und sollte sich dabei zersetzen, ohne bis zum Metall reduziert zu werden. Die Erhitzung wurde nach links hin in derselben Weise fortgesetzt. Zuletzt destillierte man etwas WCl_6 von links nach rechts über die ganze Reaktionsmasse, um etwa doch entstandenes Metall zu chlorieren. Das graubraune Präparat wurde in einem Schiffchen durch einen kleinen Verbrennungsofen vorsichtig weiter erhitzt; als Strom „indifferenten“ Gases diene dabei ein solcher von Kohlendioxyd; nach den späteren Erfahrungen bei MoCl_2 wäre es wahrscheinlich besser gewesen, Stickstoff zu verwenden. Denn es war nicht zu vermeiden,

¹⁾ *Lieb. Ann.* 162 (1872), 359.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 140 (1924), 357.

daß ein kleiner Teil des Präparates sich nach dunkel verfärbte und die Analyse der rein grauen Hauptmenge gab einen geringen Überschuß an Wolfram. Immerhin war die Korrektur unbedenklich.

WCl_4 . Nach ROSCOE wurde das eben beschriebene Gemisch niederer Chloride durch Erwärmen mit WCl_5 unter einer Kohlensäureatmosphäre chloriert. Die Temperatur soll dabei den Schmelzpunkt des WCl_5 , 248° , nicht sehr wesentlich überschreiten. Am Reaktionsgefäße befand sich eine Vorlage, in der verdampftes WCl_5 sich niederschlug; von Zeit zu Zeit wurde dies zur Substanz zurückgeschüttet, so daß sie gewissermaßen unter Rückfluß reagierte. Leider verlief die Chlorierung niemals vollständig; die Präparate enthielten 10—20% WCl_2 , so daß zur Ausmittlung der Dichte des WCl_4 hier eine ziemlich große Korrektur nötig war. Auch ROSCOE fand in seinem Präparate zu viel Wolfram. In wie engen Temperaturgrenzen das Existenzgebiet von WCl_4 liegt, zeigt der Umstand, daß eine Chlorierung des WCl_2 mit WCl_6 zu einer weiteren sehr merklichen Verschlechterung des Präparates führt, weil Schmelzpunkt und Siedepunkt von WCl_6 um 27° bzw. 71° über den Temperaturpunkten des WCl_5 liegen.

MoCl_5 . Die Arbeitsvorschrift von VOIGT und BILTZ wurde beibehalten; nur wurde der Chlorstrom mit Kohlendioxyd verdünnt, weil der Chlorverbrauch durch das Metall zu Anfang so lebhaft ist, daß sonst Luft aus der Ableitung zum Präparate zurückströmen kann. Zur Mo-Bestimmung bediente man sich hier und im folgenden mit bestem Erfolge der Auswage des Metalls als PbMoO_4 .¹⁾

MoCl_3 wurde nach H. und W. BILTZ, Übungsbeispiele²⁾, hergestellt. Nur wurde statt des dort empfohlenen Reaktionsrohres ein leicht nach unten gebogenes verwendet. Das verflüchtigte un-reduzierte MoCl_5 sammelte sich dann leichter wieder an der tiefsten Stelle, von der aus erhitzt wird.

MoCl_2 . Nach BLOMSTRAND entsteht MoCl_2 aus MoCl_3 unter Verflüchtigung von MoCl_4 . Aber nicht ohne Grund bemerkt KOPPEL³⁾ zu den bisherigen Ausführungsformen des Verfahrens: „Alle Darstellungsverfahren sind wenig handlich und lassen in den Ausbeuten viel zu wünschen übrig.“ Es entstand der Verdacht, daß das als „indifferentes“ Gas benutzte Kohlendioxyd gegenüber der chlorie-

¹⁾ R. B. MOORE, Analytical Methods for certain Metals; Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 212. Washington 1923.

²⁾ Auflage 1920, S. 218.

³⁾ ABEGG's Handbuch, vierter Band, I, 2, S. 508.

renden Wirkung des Molybdänchlorids in Wirklichkeit nicht indifferent sei; denn sorgfältigste Vorbehandlung des Kohlendioxyds, wie sie von unseren Vorgängern vorgeschrieben wird, ließ nicht vermeiden, daß die Präparate grün bis blau statt rein gelb wurden, also etwas oxydiert waren. Ebenso wenig nützte ein „Sicherheits-schiffchen“, das, mit MoCl_3 gefüllt, vor das eigentliche Reaktionspräparat geschaltet, die letzten Sauerstoffspuren aus der Kohlensäure wegfangen sollte. Man ersetzte die Kohlensäure durch Stickstoff, der durch Hydrosulfitlösung und glühendes Kupfer gereinigt war, und gelangte bei Verwendung von Rotglut ohne weiteres in beiden Schiffchen zu hellgelben, analysenreinen Präparaten. Die Ausbeute betrug unter Anwendung von 20 g MoCl_3 93% der theoretischen.

Auf eine Messung des gegen Luft, Licht, Feuchtigkeit und Wärme empfindlichen Molybdäntetrachlorids wurde verzichtet. Bei der eben beschriebenen BLOMSTRAND'schen Reaktion entsteht das Präparat als Flugstaub, der z. T. durch sämtliche Vorlagen in den Abzug entweicht. Zwar verbesserte das Anlegen einer Potentialdifferenz nach COTTRELL-MÖLLER die Verdichtung des Staubes, sicherte aber noch nicht genug an reiner Ausbeute.

Messungen.

Die Proben waren, wo angängig, schon am Darstellungsgeräte in einem Rohr mit Abschmelzstellen eingeteilt worden. War das untunlich gewesen, so wurden sie unter dem Schutze trockener Kohlensäure dosiert. Bei den Dichtebestimmungen füllte man die luftempfindlichen Proben unmittelbar in ein schon zum Teil mit Petroleum beschicktes Pyknometer, wo sie unter der Flüssigkeit sofort jeder Einwirkung von außen entzogen waren, und evakuierte dann, wie üblich. Die Messungen (vgl. Tabelle 1) stimmen unter sich mindestens auf wenige Zehntel Prozente überein. Indessen sind die Resultate wegen der Substanzfehler natürlich weniger genau. Die Korrekturen, die hier durch Berücksichtigung eines analytisch festgestellten Gehaltes an fremden Chloriden vorgenommen wurden, bleiben bei UCl_3 , WCl_5 und WCl_2 noch innerhalb eines Prozentes. Bei WCl_4 sind sie ganz beträchtlich größer; aber die Übereinstimmung der beiden durch Korrektur sehr verschiedenwertiger Präparate abgeleiteten Zahlen 4,618 und 4,630 zeigt, daß man mit diesen von der Wirklichkeit nicht weit entfernt sein wird.

Da das Atomvolumen des Wolframs 9,6 nahezu gleich dem

Tabelle 1.

	Analyse		$d_{40}^{25^{\circ}}$	Mol-Vol.	Chlor-volumen		Korrekturbetr. des Mol-Vol. in Proz.
	gef. ¹⁾	ber.			un-korr.	korr. für $T=0$	
UCl ₄	62,6 37,1	62,7% U 37,3% Cl	4,844 4,863 <u>4,854</u>	78,3	16,5	16,3	1
UCl ₃ I	29,20	30,88% Cl	5,605				
UCl ₃ II	29,59	30,88% Cl	5,501				
UCl ₃ III	30,38	30,88% Cl	5,461				
UCl ₃ IV	30,56	30,88% Cl	5,453				
	Extrapoliert:		<u>5,440</u>	63,4	17,0	16,8	1
WCl ₆	45,9 54,0	46,4% W 53,6% Cl	3,515 3,525 <u>3,520²⁾</u>	112,7	17,2	16,4	4
WCl ₅	50,74 49,38	50,93% W 49,07% Cl	3,859 3,856 <u>3,858</u>				
	Aus W gef. berechnet sich ein WCl ₆ -Gehalt von 4,2% korr. wegen WCl ₆ -Gehalt:		3,875	93,3 ³⁾	16,7	16,0	4
WCl ₄ I	60,02 39,33	56,48% W 43,52% Cl	4,780				
WCl ₄ II	d.h. WCl ₂ -Gehalt: 22,5% 58,12 42,29	56,48% W 43,52% Cl	4,710 4,697 <u>4,704</u>				
	d.h. WCl ₂ -Gehalt: 10,5% Dichte I wegen WCl ₂ korr.: Dichte II wegen WCl ₂ korr.:		4,618 4,630 <u>4,624</u>	70,5	15,2	15,1	1
WCl ₂	72,34 27,34	72,18% W 27,82% Cl	5,456 5,460 <u>5,458</u>				
	d. h. W-Gehalt 0,6% Wegen W-Gehalt korr.:		5,436	46,9	18,7	18,4	1
MoCl ₅	35,1 64,8	35,1% Mo 64,9% Cl	2,927 2,928	93,3 ³⁾	16,8	16,0	4
MoCl ₃	47,1 52,8	47,4% Mo 52,6% Cl	3,579 3,578	56,6	15,7	15,5	1
MoCl ₂	57,4 42,6	57,5% Mo 42,5% Cl	3,717 3,711 <u>3,714</u>	44,9	17,8	17,5	1

des Molybdäns 9,4 ist, war nach dem Prinzip der Additivität zu erwarten, daß korrespondierende Verbindungen beider Elemente das gleiche Molekularvolumen aufweisen werden. Das ist in der Tat

¹⁾ Mittel aus 2 Werten.

²⁾ SMITH und EXNER, *Chem. News* 90 (1904), 66, fanden 3,518.

³⁾ WCl₅ und MoCl₅ sind gleichräumig.

vollkommen bei den Pentachloriden der Fall, weniger vollkommen bei den Dichloriden. Die subtraktive Berechnung der Chlorvolumina aus den Molekularräumen — für Uran wurde das Atomvolumen 12,5 eingesetzt — ergibt die Zahlen der Tabellenspalte: „Chlorvolumen unkorrr.“ Man kann aus ihnen alles Wesentliche ansehen. Aber noch glatter gestaltet sich der Vergleich, wenn man, wie es das Wesen des Volumensatzes¹⁾ fordert, statt der bei 25° gefundenen Molekularräume die Nullpunktsvolumina wählt. Da man keine unmittelbaren Messungen des Ausdehnungskoeffizienten dieser Stoffe besitzt, bedeutet das natürlich eine gewisse Abstraktion. Nach HENGLEIN beträgt für Ionengitter vom Typus der Alkalimetallhalogenide die Raumverminderung von Zimmertemperatur bis zum Nullpunkte etwa 2,5%; hiernach, nach hiesigen Erfahrungen über Molekulargitter und hiesigen Ermittlungen²⁾ über den Zusammenhang der thermischen Ausdehnung mit dem Schmelzpunkte und dem Verbindungstyp kann man die hier nötigen Nullpunktskorrekturen, die zudem meist nur klein sind, mit leidlicher Sicherheit vornehmen. Die Zahlen finden sich in den beiden letzten Spalten der Tabelle 1.

Aus der Zusammenstellung der Räume, die Chlor in den Chloriden des Urans, Wolframs, Molybdäns und Chroms³⁾ am Nullpunkte einnimmt (Tabelle 2), läßt sich folgendes ablesen:

Tabelle 2.

	Cl ₆	Cl ₅	Cl ₄	Cl ₃	Cl ₂
U	—	—	16,3	16,7	—
W	16,4	16,0	15,1	—	18,4
Mo	—	16,0	—	15,5	17,5
Cr	—	—	—	16,4	17,5

1. In den jeweils höchsten Verbindungen der Reihe sind die Volumina 16,3; 16,4; 16,0; 16,4; sie stimmen also mit dem Nullpunktsvolumen des freien Chlors 16,5 überein.

¹⁾ W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl., 16. Juli 1926.

²⁾ Über diese Arbeiten hat Herr W. KLEMM vorläufig auf einer Versammlung Nordwestdeutscher Chemiedozenten am 3. Dezember vor. Jahres in Hannover berichtet; eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst.

³⁾ Nach W. BILTZ und E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 133 sind die Molekularvolumina bei 25° folgende: CrCl₃ 56,95; CrCl₂ 42,7. Die Korrekturen betragen je 1%.

2. Die Chlorvolumina in den niedrigeren Chloriden weichen nach oben oder nach unten etwas ab. Die größten Chlorvolumina finden sich bei den niedrigsten, also am wenigsten gesättigten Chloriden. Diese Erfahrung deckt sich mit älteren an ähnlichen Chloridreihen, z. B. beim Indium und beim Tantal.¹⁾

3. Bei den Chloriden des Wolframs und Molybdäns von mittlerer Zusammensetzung fanden sich Minima. Solche Kontraktionen treten in manchen anderen homologen Reihen auch auf; so bei den im engeren Sinne homologen Stoffen der organischen Chemie und bei den komplexen Kationen verschiedenen Sättigungsgrades, Ammoniakaten und Pyridinverbindungen.²⁾ Es muß dahingestellt bleiben, ob hier ein mehr als äußerlicher Zusammenhang besteht.

4. Von drei Tetrahalogeniden des Urans sind nunmehr die Volumina bekannt. Die Dichte von UBr_4 war bereits von RICHARDS und MERIGOLD zu 4,838, die des UJ_4 war durch GUICHARD zu 5,6 bestimmt worden. In beiden Verbindungen nimmt das Halogen einen größeren Raum, als das Nullpunktsvolumen ein; sie unterscheiden sich also damit durchaus vom Tetrachlorid. Den gleichen Unterschied findet man aber bei den Halogeniden des Aluminiums. Das zeigt sich am schärfsten in der linearen Zuordnung der Molekularvolumina³⁾ der Halogenide beider Metalle. Man kann die Molekularräume der Uranhalogenide aus den Molekularräumen der Aluminiumhalogenide⁴⁾ nach der Gleichung: $(\text{UX}_4) = 1,24 \cdot (\text{AlX}_3) + 10,2$, in der die geklammerten Formeln Nullpunktsvolumina⁵⁾ bedeuten, ohne nennenswerten Fehler berechnen.

	(AlX_3)	(UX ₄)	
		gef.	ber.
Cl	54,2	77,5	77,4
Br	83,4	113,6	113,6
J	98,4	131	132

¹⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. 16. Juli 1926, S. 66.

²⁾ Vgl. ebenda S. 53 und W. BILTZ und E. RAHLFS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 166 (1927), 347.

³⁾ Vgl. über Linearbeziehung W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921), 241; *Z. Elektrochem.* 28 (1922), 65.

⁴⁾ Vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 257: AlCl_3 54,7; AlBr_3 88,7; AlJ_3 102,5.

⁵⁾ Die prozentischen Abzüge zur Ausrechnung der Nullpunktsräume betragen dabei für:

AlCl_3	1%	UBr_4	1,5%
AlBr_3	6%	UJ_4	2%
AlJ_3	4%		

Man kann sich von der Zuordnung auch durch Vergleich der Halogenvolumina überzeugen und dabei die Erfahrungen an Indiumhalogeniden¹⁾ mit einbeziehen.

Tabelle 3.

	Nullpunkts-Halogenvolumina	
	in Halogeniden	d. freien Halogens
UCl ₄	16,3	16,5
AlCl ₃	16,4	16,5
InCl ₃	15,9	16,5
InBr ₃	19,1	19,5
UBr ₄	25,3	19,5
AlBr ₃	26,1	19,5
UJ ₄	29	24,3
AlJ ₃	31	24,3
InJ ₃	29	24,3

In der oberen Hälfte der Tabelle stehen die Stoffe, in denen das Halogen den Raum des freien Elementes einnimmt. In der unteren Hälfte sind die weiträumigeren angeführt. Wie man sieht, ist dort die Abweichung von den erwarteten Werten überall ziemlich die gleiche. Nun ist festgestellt, daß die Stoffe der ersten Klasse Kristalle mit Ionengitter bilden und daß die Kristalle der zweiten Klasse AlBr₃, AlJ₃ und InJ₃ zu den Molekülgittern zu rechnen sind. Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man auch bei dem Tetrabromid und Tetrajodid des Urans ebendasselbe annimmt und wenn man in dem verschiedenen Gitteraufbau eine morphologische Ursache für die systematischen Abweichungen der Räume der letztgenannten Stoffe von den additiv berechneten Nullpunkträumen sieht.

¹⁾ W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 235.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1928.

Über Molekular- und Atomvolumina. 20.¹⁾**Dichtemessungen an Jodchloriden.**

Von ERWIN BIRK.

Mit 2 Figuren im Text.

A. Jodmonochlorid.

Von dem Jodmonochlorid sind zwei Modifikationen, α - und β -JCl bekannt²⁾, die häufig untersucht wurden, besonders in bezug auf die Bildungs- und Umwandlungsbedingungen.³⁾ Den dabei eintretenden Volumenänderungen wurde jedoch noch keine Beachtung geschenkt. Eine systematische Prüfung zahlreicher Fälle monotroper und isomerer Modifikationen am hiesigen Institut hatte ergeben⁴⁾, daß der unbeständigen Form meistens das größere Molekularvolumen zukommt. Diese Erfahrung auch an den beiden Modifikationen des Jodmonochlorids nachzuprüfen, sowie die Volumenverhältnisse beim Übergang zum Jodtrichlorid festzustellen, war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Bisher sind nur Messungen an dem flüssigen Jodmonochlorid bekannt. Die festen Salze wurden nicht gemessen. Die Schwierigkeit besteht dabei in der sehr großen Reaktionsfähigkeit des Jodmonochlorids, das mit allen Pyknometerflüssigkeiten lebhaft reagiert. Ein volumetrisches Verfahren von HENGLEIN⁵⁾ konnte ebenfalls nicht benutzt werden, da JCl einen merklichen Dampfdruck hat. Es wurde daher versucht, die Dichte durch Luftverdrängung zu messen. Das hierfür benutzte Pyknometer zeigt Fig. 1. Das Pyknometergefäß hat 20—25 cm³ Inhalt und besteht aus Jenaer Glas. In einem 8 mm weiten Tubus (in der Figur links) ist ein kurzes Glasrohr mit Hahn eingeschliffen, das mit einem Konusschliff endet.

¹⁾ Abh. 19. Vgl. W. BILTZ und C. FENDIUS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **172** (1928), 385.

²⁾ W. STORTENBECKER, *Rec. trav. chim. Pays Bas* **7**, 152; *J.-B.* (1888), 466.

³⁾ ODDO, *Acad. dei Linc.* (5) **10**, II, 54; *C.-B.* II. (1901), 616; TANATAR, *J. russ. phys. Ges.* **25**, 97; *J.-B.* (1893), 308; K. SCHAUUM, Habilitationsschrift, Marburg 1897; *J.-B.* (1897), 118.

⁴⁾ W. BILTZ, *Nachr. der Ges. der Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl.* 16. Juli (1926), 51.

⁵⁾ HENGLEIN und ROTH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **126** (1923), 299.

Auf diesen Schliff paßt ein gebogenes Kapillarrohr, das zur pneumatischen Wanne führt. Neben dem Tubus des Pyknometers (in der Figur rechts) ist ein Hahnrohr eingeschmolzen, das noch etwa 2 cm in das Innere des Pyknometers hineinreicht. Das Rohr endet ebenfalls in einem Konusschliff, mit dem das Pyknometer an die Luft- und CO_2 -Leitung angeschlossen wird. Durch starke Gummiringe werden die Schliffe zusammengepreßt. Es ist sehr wesentlich, daß die Öffnung des Einfülltubus, der gleichzeitig den Luftaustritt bildet,

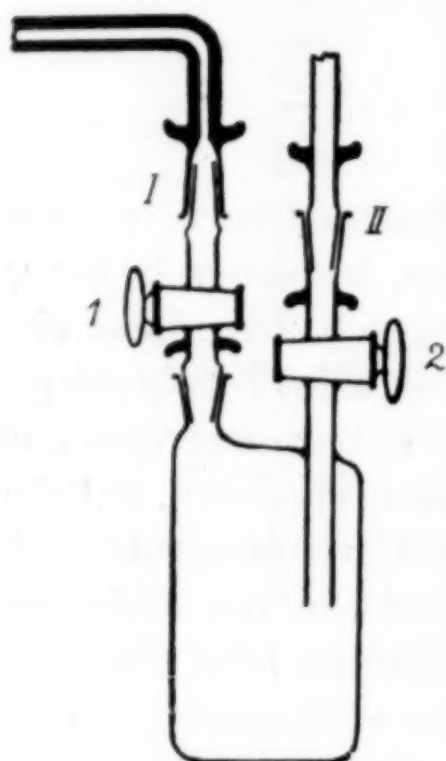


Fig. 1.

an der höchsten Stelle des Pyknometers liegt, damit ein nachfolgendes Ausspülen mit Kohlensäure vollständig verläuft. Die Arbeitsweise ist dann folgende:

In das mit trockener, CO_2 -freier Luft gefüllte Pyknometer wird so viel Substanz eingewogen, daß sie mindestens $\frac{1}{3}$ des Gesamtvolumens erfüllt. Hierauf wird es mittels Schliff II an die Gasleitungen angeschlossen. Nun wird das Pyknometer bei der gewünschten Meßtemperatur temperiert, wobei die Hähne 1 und 2 geöffnet sind, und von Luft durchströmt, die durch Kalilauge und Schwefelsäure von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreit ist. Der Strom ist so zu regulieren, daß etwa eine

Blase pro Sekunde durch das Pyknometer geht. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde ist das Temperieren beendet und die Hähne 1 und 2 werden geschlossen. Das Leitungsstück oberhalb Hahn 2 wird mit Kohlensäure gefüllt, indem die Zuleitung mehrfach durch ein Seitenrohr abwechselnd evakuiert und mit CO_2 gefüllt wird. Die Kohlensäure wird aus Marmor und Salzsäure entwickelt, und durch KHCO_3 , Kupfersulfatbimstein, glühende Kupferspirale und H_2SO_4 gereinigt. Nun wird das Rohrstück zwischen Hahn 1 und Schliff I mit konz. KOH gefüllt, und ebenso die Kapillare, die von dort zur pneumatischen Wanne führt. Nachdem auch das Eudiometerrohr vorbereitet ist, wird die Substanz im Pyknometer bis zum Schmelzen erwärmt, damit keine Luftteile eingeschlossen bleiben. Nun werden die Hähne 1 und 2 geöffnet, und in langsamen Strom die Luft im Pyknometer durch Kohlensäure verdrängt, und in das Eudiometerrohr getrieben, wo die Kohlensäure durch KOH entfernt wird. Temperieren und Ablesen erfolgt in der üblichen Weise über Wasser.

Die Tension der untersuchten Stoffe ist, wenn auch für ein gasvolumetrisches Verfahren nach HENGLEIN bedenklich, so doch, wie man sich überzeugte, viel zu gering, als daß beim Verdrängen der Luft über der niedergeschmolzenen Substanz Anteile entweichen, die das sehr große Gewicht der Einwage nennenswert beeinflussen.

Die Berechnung des Luftinhaltes des Pyknometers V_t bei der Meßtemperatur erfolgte nach der Formel:

$$V_t = \frac{(b - f) \cdot V}{b} \cdot (1 + 0,003665 \cdot \Delta t)$$

wobei V das im Eudiometer abgelesene Volumen, b den Barometerstand und f die Tension des Wasserdampfes bedeutet. Δt ist die Differenz zwischen Meßtemperatur und Ablesetemperatur. Natürlich wurde nur auf den zur Zeit des Versuches herrschenden Barometerstand reduziert, da nur das unter diesem Druck wahre Luftvolumen benötigt wird. Man erhält so die „Restluft“ aus dem Pyknometer, und durch Subtraktion dieses Volumens von dem Pyknometerinhalt das von der Substanz verdrängte Volumen.

Die Inhaltsbestimmung des Pyknometers wurde sowohl mit Wasser, wie auch mit Luft vorgenommen, und dann auf die Meßtemperaturen von 0° und 29° umgerechnet.

Inhalt des Pyknometers.

Mit Wasser gemessen: 0° = 23,08 cm³; 20° = 23,09 cm³; 29° = 23,10 cm³,
Mit Luft gemessen: 20° = 23,14 cm³;
23,12 cm³.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde zunächst die Dichte von o-Nitrophenol bei 25° bestimmt.

Einwage	gemessenes Vol.	Ablesetemp.	b	von der Subst. verdr. Vol.	D_{25}
14,829 g	12,62 cm ³	16,5°	754 mm	10,32 cm ³	1,44
14,829 g	12,64 cm ³	16,5°	754 mm	10,30 cm ³	1,44

Literaturwerte: Chem. Kal. 1927 $D = 1,451$;
Int. Crit. Tab. 1926 $D = 1,447$.
Mittel = 1,45;

Um zu sehen, wie weit vergleichbare Werte zu erhalten sind, wenn die zu messende Substanz sich nicht im Pyknometer schmelzen ließ, bestimmte man die Dichte von KCl bei 25°. Zum besseren Austreiben der Luftreste wurde das Pyknometer nach dem Temperieren auf 100° erhitzt.

Einwage	Vol.	t	b	Von der Subst. verdr. Vol.	D_{25}
16,564 g	14,53 cm ³	17°	761 mm	8,45 cm ³	1,96

Die Literaturwerte und hiesigen Messungen ergaben die Dichte von Kaliumchlorid bei $25^{\circ} = 1,977-1,975$.

Das Verfahren liefert also Dichtewerte, die absolut genommen innerhalb 1% zu niedrig sein können. Die einzelnen Messungen stimmen unter sich nach Tabelle 1 aber viel besser überein, und demnach sind auch die relativen Änderungen beim Zustandswechsel der Stoffe als sicher anzusehen. Die Abweichung nach unten erklärt sich durch Gasadsorption.

Die eigentlichen Messungen an Jodmonochlorid wurden nun in der Weise vorgenommen, daß JCl von KAHLBAUM frisch in das Pyknometer destilliert wurde, das dabei auf -7° bis -8° gehalten wurde. In diesem Temperaturintervall entsteht die labile β -Form. Während des plötzlichen Erstarrens der unterkühlten Schmelze steigt die Temperatur auf etwa 13° an. Dies ist das sichere Zeichen für die Bildung der β -Modifikation.¹⁾ Die Kristallmasse wurde dann bei 0° temperiert, und nach dem Niederschmelzen die Luft, wie oben angegeben, durch CO_2 verdrängt. Die Schmelze erstarrte zur α -Form, die nun ebenfalls in der gleichen Einwage bei 0° gemessen wurde. Die im Pyknometer befindliche Kohlensäure wurde durch mehrfaches Evakuieren und Ausspülen mit Luft entfernt. Hierauf wurde an der gleichen Einwage bei $+29^{\circ}$ an der flüssigen Phase die Dichte bestimmt. In der Tabelle 1 beziehen sich die römischen Ziffern auf gleiche Einwagen.

Tabelle 1.
 β -JCl Dichte bei 0° .

	Substanz g	V_t cm ³ abge- lesen	t°	b mm	Vonder Subst. verdr. Vol. cm ³	Pyknom.- Inhalt cm ³	D. ^o	Mol-Vol.
I.	30,518	16,05	17,9	762	8,33	23,08	3,66	44,3
II.	30,020	16,08	16,5	747,1	8,20	23,08	3,66	44,3

α -JCl Dichte bei 0° .

I.	30,518	16,47	17,7	763,4	7,91	23,08	3,86	42,1
II.	30,020	16,53	16,8	747,1	7,81	23,08	3,84	42,2
III.	30,286	16,50	16,8	756,5	7,83	23,08	3,87	42,0

Mittelwert: 42,1

JCl flüssig. Dichte bei 29° .

I.	30,518	13,01	17,3	763,5	9,80	23,10	3,11	52,15
II.	30,020	13,16	17,0	750,3	9,63	23,10	3,12	52,1
IV.	27,211	14,00	17,7	767,5	8,81	23,10	3,09	52,6
IV.	27,211	14,02	18,0	767,8	8,80	23,10	3,09	52,6

Mittelwert: 3,10 | 52,3

¹⁾ STORTENBECKER, *Rec. trav. chim. Pays Bas.* 7, 152.

Die für flüssiges JCl gültigen Literaturwerte schwanken sehr stark; am besten mit der hier gefundenen Dichte $D^{29} = 3,10$ stimmen:

HANNAY¹⁾ $D^{30} = 3,18$ und THORPE²⁾ $D^{29} = 3,13$ (interpoliert).

Diese Werte sind ganz im Sinne meiner Methode etwas höher.

Es hat sich also ergeben, daß die labile Form von Jodmonochlorid sich unter Kontraktion in die stabile Form umwandelt. Dieses Verhalten steht in vollstem Einklang mit den früheren Beobachtungen an anderen Stoffen. Das Molekularvolumen der α -Form ist ferner gleich dem Produkt aus dem Faktor 0,81 und dem Molekularvolumen der flüssigen Phase in der Nähe des Schmelzpunktes. Das steht im Einklang mit anderen Beobachtungen an Molekülschmelzen verschiedener Stoffe. Z. B. ist der Faktor für AlJ_3 eben derselbe.³⁾

B. Jodtrichlorid.

Die Dichte von JCl_3 wurde nur einmal bestimmt, und zwar von CHRISTOMANOS⁴⁾ zu $D = 3,1107$. Er benutzte ebenfalls ein Gasverdrängungsverfahren, indem er direkt die Gewichts Differenz feststellte zwischen dem mit Kohlensäure und dem mit Cl-Gas gefüllten Gefäß. Der große Inhalt⁵⁾ des benutzten Gefäßes und die geringe Substanzmenge lassen dem Dichtewert eine Ungenauigkeit anhaften, auf die auch im GMELIN-KRAUT (1909) I., II. 399 hingewiesen wird. Eine Neubestimmung erschien somit sehr wünschenswert. Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit den von mir gefundenen Werten, dürfte nur als Zufall anzusehen sein.

Das Luftverdrängungsverfahren, wie es bei der Messung der Jodmonochloride benutzt wurde, ließ sich nicht anwenden, da JCl_3 nicht unzersetzt schmelzbar ist. Alle Versuche, eine Pyknometerflüssigkeit, etwa unter flüssigen anorganischen Halogenverbindungen zu finden, schlugen fehl; es fand sich als einzige Flüssigkeit, die nicht mit JCl_3 reagiert, das flüssige Chlor als geeignet zur Messung. Ein besonderer Vorteil dieser Meßflüssigkeit liegt in der Möglichkeit,

¹⁾ HANNAY und SERRA, *Gazz. chim. ital.* **29**, II. 343.

²⁾ THORPE, *Journ. Chem. Soc.* **37**, 141, 327.

³⁾ W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 311.

⁴⁾ CHRISTOMANOS, *Ber.* **10** (1877), 782.

⁵⁾ In einem Gefäß von etwa 300 cm³ Inhalt befanden sich 0,65299 g JCl_3 , die zunächst 0,000391 g Kohlensäuregas, dann 0,000631 g Cl_2 -Gas verdrängten.

das Präparat im Pyknometer selber aus den Bestandteilen herstellen zu können.¹⁾ Jodtrichlorid ist nicht löslich in flüssigem Chlor, wie auch hier durch Versuche bestätigt wurde. Die Beobachtung von HANNAY²⁾, daß es sich mit roter Farbe löse, beruht wahrscheinlich auf der Gegenwart von Spuren von Wasser, die das Cl_2 -Gas, das er aus Chlorhydrat entwickelte, mitgenommen hatte. Es konnte hier festgestellt werden, daß bereits eine sehr geringe Wassermenge zur vollkommenen Lösung von JCl_3 genügt.

Zur Messung wurde ein Hartglas-Pyknometer benutzt, wie es Fig. 2 wiedergibt. Das Sanduhr-ähnliche Gefäß besteht aus zwei

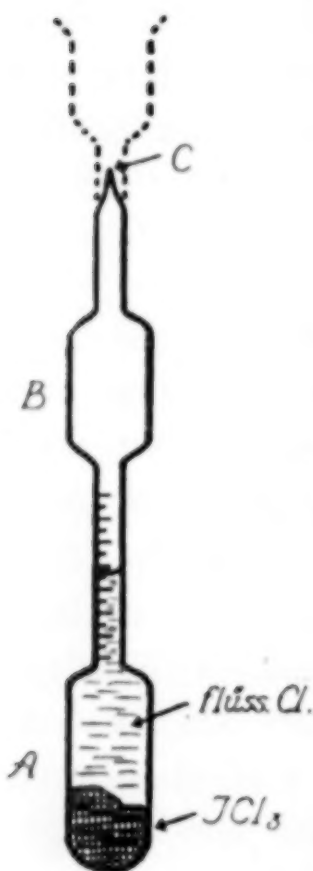


Fig. 2.

Hohlräumen von etwa je 8 cm^3 Inhalt, die durch ein enges Rohr von etwa 4 mm Weite verbunden sind. Dieses Rohr ist mit einer willkürlichen, eingetätzten Skala versehen. Der Raum A dient zur Aufnahme der Substanz und des flüssigen Chlors, dessen Menge so zu bemessen ist, daß der Meniskus innerhalb der Skala zu liegen kommt. Der Raum B ist unbedingt als Puffer notwendig, da sonst beim Erwärmen der Flüssigkeitsdruck des Chlors zur Zertrümmerung des Gefäßes führt.

Der Gang der Messung ist folgender:

Durch einen langen Trichter wird über Calciumjodid umsublimiertes Jod in A eingefüllt. Nach dem Wägen wird das Pyknometer in ein Kältebad aus Kohlensäureschnee und Alkohol gebracht und mittels eines Druckschlauches an einem T-Stück befestigt, dessen einer Schenkel über eine Waschflasche mit H_2SO_4 mit der Chlorbombe verbunden ist, während der andere zu einer Gaedepumpe führt. Wenn die Apparatur so weit wie möglich evakuiert ist, wird der Chloreintritt freigegeben, so daß keine Luftblasen von dem entstehenden JCl_3 eingeschlossen werden. Das Pyknometer bleibt mit dem kondensierten Chlor mindestens 3—4 Stunden bis zur völligen Umsetzung stehen. Nun wird es unter häufigem Klopfen bei -40° temperiert. (Stockthermometer), bis der Meniskus mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde konstant ist. Das hierbei noch immer offene Pyknometer wird nun, während es im Kältebad steht, bei C mit einem Handgebläse abgeschmolzen. Hiernach wird nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde

¹⁾ V. TOMAS und P. DUPUIS, *Compt. rend.* **143**, 282.

²⁾ HANNAY, *Journ. Chem. Soc.* **35**, 169.

temperiert, wobei sich der Meniskus nicht verändern darf. Das Pyknometer muß einschließlich des Raumes *B* vollkommen von der Kältemischung bedeckt sein. Der Stand des Meniskus zur Skala wird sorgfältig abgelesen. Bei Zimmertemperatur wird gewogen, und dann die Spitze nach nochmaligem Abkühlen bei *C* abgesprengt. Nach der Entfernung des Inhalts und Reinigung wird abermals gewogen. Es folgen nun zwei Inhaltsbestimmungen mit Wasser, von Raum *A* bis zu der abgelesenen Meniskusstellung, und dem Gesamtvolumen bis *C*. Bei der zweiten Messung spielt ein Fehler von einigen Kubikmillimetern, verursacht durch mangelhafte Füllung der abgesprengten Spitze keine Rolle. Zur Berechnung der Dichte ist folgendes zu berücksichtigen:

Die Einwäge an JCl_3 ergibt sich durch Rechnung aus der Jodmenge. Die durch Auswägen mit Wasser gefundenen Inhalte von *A* und *B* sind von Zimmertemperatur auf -40° zu reduzieren:

$$V_{-40} = V_t \cdot \left(1 + \frac{-40 - t}{40000}\right).$$

Diese Korrektur ist sehr klein.

Das über dem flüssigen Chlor stehende Gas vom Volumen *B* besteht aus Chlor von der Tension, die flüssiges Chlor bei -40° hat, d. h. 560 mm und dem Rest Luft. In diesem Volumen *B* sind also $\frac{B \cdot 560}{760} \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ von 1 Atm. und -40° . Dies Volumen wird auf das 0° -Volumen umgerechnet durch Multiplikation mit 1,1456

(d. h. dem reziproken GAY-LUSSAC-Faktor $\frac{1}{1 + \alpha t}$);

das Gewicht dieses Volumens erhält man durch Multiplizieren mit der Dichte des Chlors bei Normalbedingungen.

$$\text{Gewicht des Cl}_2 \text{ in Raum } B = \frac{B \cdot 560}{760} \cdot 1,1456 \cdot 3,042.$$

Diese Korrektur liegt innerhalb $\frac{1}{10}\%$.

Durch Subtraktion der Cl_2 -Gasmenge in Raum *B* von dem Gesamtgewicht ergibt sich nach Umrechnung das Restvolumen an flüssigem Chlor, und damit das von der Substanz verdrängte Volumen.

Eichung des Pyknometers mit flüssigem Chlor.

Wasserinhalt bei -40°		Cl-Gas	Gesamt-	D- 40°	Dichteangabe
<i>A</i>	<i>B</i>	in <i>B</i>	chlor		von KNIETSCH
8,2344 cm ³	8,672 cm ³	22,4 mg	13,0157 g	1,578	extrapol. -40°
					1,572

Wie die Art des Verfahrens an dem Beispiel und die Übereinstimmung der Tabelle 2 zeigt, reicht die Genauigkeit hier bis zu einigen Zehntel vom Hundert.

Tabelle 2.
Messungen an Jodtrichlorid.

Einwage an JCl_3 g	Inhalte bei -40°		b mm	Gesamt Cl g	Cl-Gas mg	Verdr. Cl g	D_{-40°	Mol.- Vol.
	$A \text{ cm}^3$	$B \text{ cm}$						
7,3057	8,9444	8,965	749	10,4952	23,1	3,5882	3,201	72,89
7,2665	8,4278	9,602	757	9,7011	24,8	3,5690	3,201	72,9
7,2475	8,6014	9,026	757	9,9927	23,3	3,5514	3,208	72,72
Mittelwert:								3,203 72,84

Schätzungsweise liegen die Molekularvolumina der Jodchloride beim absoluten Nullpunkt um etwa 3% tiefer (für Jod sind etwa 4% und für Salze im allgemeinen etwa 2–3% einzusetzen). Es ergibt sich dann:

1. Das berechnete Nullpunktsvolumen von JCl_3 : $\Sigma(\text{J} + 3\text{Cl}) = 73,8$ ist etwas größer als das gefundene mit $(72,8 - 3\%) = 70,7$. Bei der Bildung von JCl_3 tritt also eine kleine Kontraktion ein.

2. Für αJCl wurde ein Molekularvolumen von 42,1 bei 0° gefunden. Dieses ist in gleicher Weise um etwa 3% auf das Nullpunktsvolumen zu reduzieren. Es beträgt dann 40,9 gegenüber einem additiv berechneten Nullpunktsvolumen von 40,8. Die Übereinstimmung bei αJCl liegt also innerhalb der Fehlergrenzen.

Herrn Prof. W. BILTZ bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet für die rege Teilnahme, die er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und für die Unterstützung durch die Mittel des Instituts.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1928.

Die Zusammensetzung des Niederschlags, welcher bei der Einwirkung von gelbem Blutlaugensalz auf Calciumsalze in Anwesenheit von Essigsäure entsteht.

Von Iw. TANANAEFF.¹⁾

N. A. TANANAJEFF²⁾ hat gezeigt, daß Essigsäure die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen gelbem Blutlaugensalz und Calciumsalzlösungen erhöht. Meine Versuche bestätigten, daß in Anwesenheit genügender Mengen dieser Säure eine gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz schon mit sehr verdünnten Ca-Salzlösungen einen Niederschlag bildet. Da die Zusammensetzung des unter solchen Umständen entstehenden Niederschlags einiges Interesse bietet und bis jetzt nicht bekannt ist, habe ich Untersuchungen in dieser Richtung angestellt.

Erzeugung des Niederschlags. — Um den Einfluß der Entstehungsbedingungen auf die Zusammensetzung des Niederschlags zu erforschen, wurde derselbe

1. in Anwesenheit von überschüssigem $K_4Fe(CN)_6$ und
2. in Anwesenheit von überschüssigem Ca-Salz erzeugt.

Im ersten Fall wurden 5 g reines $CaCO_3$ in Essigsäure gelöst und 100 cm³ einer gesättigten $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung zugesetzt (22 g $K_4Fe(CN)_6$).

Bei den Versuchen zweiter Art wurden 10 g $CaCO_3$ und nur 16 cm³ $K_4Fe(CN)_6$ (ebenfalls als gesättigte Lösung) verwendet. Nach dem Vermischen des Ferrocyanids mit dem Calciumsalz wurden in beiden Fällen noch 80—100 cm³ Essigsäure (80%ig) zugesetzt.

Beim Zusatz von Essigsäure entstand ein reichlicher weißer Niederschlag, nach 2—3 maligem Dekantieren wurde er durch einen Büchnertrichter filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Trocknen geschah bei Zimmertemperatur. Beim weiteren Trocknen im Dampfschrank bei 100—110° verlor der Niederschlag bis zur

¹⁾ Aus dem russischen Original übersetzt von E. RABINOWITSCH, Berlin

²⁾ N. A. TANANAEFF, Nachrichten des Polyt. Inst., Kiew (Russ.), 1923, S. 118; *Ukrain. Chem. Journ.* 1925, S. 101.

Gewichtskonstanz 0,3—0,4% seines Gewichts, was wohl auf die Rechnung des hygroskopischen und nicht des chemisch gebundenen Wassers zu setzen ist. Der Niederschlag hat, wie erwähnt, eine weiße Farbe; seine Struktur ist mikrokristallinisch.

Die qualitative Untersuchung zeigte die Anwesenheit von K, Ca und $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Untersuchungsmethode. Von den bekannten Methoden zur Zersetzung der komplexen Ferrocyanide erwiesen sich in diesem Fall die Zerlegung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Königswasser als wenig brauchbar, erstere infolge Bildung von Kalium- und Calciumsulfat¹⁾, letztere wegen der Schwierigkeit, mit der sich Berlinerblau filtrieren läßt²⁾ (durch Königswasser wird der Komplex nicht vollständig zerlegt).

Ich machte daher den Versuch, die Zerlegung des Komplexes durch konzentrierte Salpetersäure zu bewirken. Bei Vorversuchen, bei denen das Salz mit konzentrierter Salpetersäure auf einem Wasserbad ins Trockene eingedampft wurde, zeigte sich, daß die Zerlegung bei dieser Behandlung vollständig ist. Praktisch ist folgender Gang der Zerlegung am bequemsten:

Die Einwage des Komplexsalzes (0,5 g) wird auf einem Wasserbad viermal mit konzentrierter HNO_3 (jedesmal 10—12 cm³) in einer Platinschale ins Trockene eingedampft. Der trockene Rest wird vorsichtig auf offener Flamme bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle erhitzt. Beim vorsichtigen Erhitzen wird das plötzliche Aufflammen vermieden, welches sonst eintreten kann und zu Materialverlusten führt. Nach dem Verbrennen der Kohle nimmt man den Rest in konzentrierter Salzsäure auf. Das Eisen wird durch NH_4OH als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt. Wenn nicht der gesamte Kohlenstoff verbrannt ist, so wird die Eisenfällung unvollständig, da in der Lösung Verbindungen entstehen, welche die Fällung verhindern. Das Calcium wird im Filtrat von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in gewöhnlicher Weise als CaC_2O_4 gefällt.

Die Kaliumbestimmung wurde nach der Oxalatmethode durchgeführt³⁾ nach vorheriger Entfernung des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Komplexes. Zu diesem Zwecke wurde eine Einwage (0,5 g) der Substanz unter Erwärmen in 100 cm³ Wasser gelöst. Zu der entstandenen gelblichen

¹⁾ Die Anwesenheit der Sulfate des K und Ca kompliziert stark den Gang der quantitativen Bestimmung dieser Metalle.

²⁾ J. BROWN-CAMPBELL, *Journ. chem. Soc.* **91**, II (1907), 1826.

³⁾ N. A. TANANAJEFF, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 186.

Lösung wurde AgNO_3 in Überschuß zugesetzt und $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ auf diese Weise gefällt. Der $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und ohne weitere Untersuchung verworfen. Im Filtrat befinden sich die Ca- und K-Ionen, sowie der AgNO_3 -Überschuß. Das Silber wird durch Salzsäure gefällt. Nach Filtrieren und Auswaschen des AgCl -Niederschlags verbleiben nur die K- und Ca-Kationen in der Lösung. Bisweilen geraten auch Fe^{3+} -Ionen hinein, die von einer Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ions stammen. In diesem Fall wird Eisen durch Ammoniak als Hydroxyd ausgefällt. Zum Filtrat, welches nur Ca und K enthält, wird Oxalsäure hinzugesetzt; ihre Menge muß mindestens das vierfache der theoretisch zur Bildung von Kalium- und Calciumoxalat erforderlichen Menge betragen. Die Lösung wird nicht vom CaC_2O_4 abfiltriert, sondern zusammen mit dem Niederschlag zur Trockene eingedampft. HCl und HNO_3 verflüchtigen sich, und die Oxalsäure wird sublimiert. Der trockene Rest wird auf Rotglut erhitzt, wobei K_2CO_3 , CaCO_3 und eine kleine Menge CaO entstehen. Um CaO in CaCO_3 zu überführen, befeuchtet man die geglühte Substanz mit einer gesättigten $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung und dampft wieder trocken, glüht leicht, laugt mit Wasser aus, filtriert und wäscht aus. Das in die Lösung übergegangene K_2CO_3 wird titriert.

Diese Methode ist zwar langwierig, gibt aber zuverlässig gute Resultate.

Ich habe auch die von J. BROWN-CAMPBELL¹⁾ angegebene Methode der Kaliumbestimmung ausprobiert, die sich auf die Zerlegung des Komplexes durch Chlorblei gründet, doch erwies sich diese als nicht so bequem wie die oben beschriebene. Die Ursache liegt in der schlechten Filtrierbarkeit des $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, welches außerdem die Neigung hat, kolloidal ins Filtrat überzugehen.

Theoretisch schien es zunächst vorteilhafter, das Kalium nach der Oxalatmethode erst nach der Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ions durch Eindampfen mit Salpetersäure zu bestimmen. Man dampft zu diesem Zwecke den Rest nach der Salpetersäurebehandlung mit einem großen Überschuß an Oxalsäure ein, glüht, laugt mit Wasser aus und titriert K_2CO_3 mit Salzsäure. Doch sah ich mich genötigt, auf dieses Verfahren, trotz der Geschwindigkeit, mit welcher es zum Ziele führt, zu verzichten, denn es zeigte sich, daß auf diese Weise immer zu kleine Werte gewonnen wurden (20,8 statt

¹⁾ J. BROWN-CAMPBELL, *Journ. chem. Soc.* 91, II (1907), 1826.

23,7%). Vielleicht ist die Ursache in der Bildung von relativ leicht flüchtigen Kaliumverbindungen zu suchen.

Ergebnisse der Analyse:

1. Niederschlag mit einem Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$.

	Gefunden	Berechnet	Mögliche Formel
Ca . . .	12,09%	12,13%	} $K_2CaFe(CN)_6$.
K . . .	23,15%	23,69%	
Fe . . .	17,00%	16,91%	

2. Niederschlag mit einem Ca-Überschuß.

	Gefunden	Berechnet	Mögliche Formel
Ca . . .	12,17%	12,13%	} $K_2CaFe(CN)_6$.
K . . .	22,96%	23,69%	
Fe . . .	16,91%	16,91%	

Ergebnisse: 1. Man kann die Salpetersäure als ein gutes Mittel zur Zerlegung der komplexen Ferrocyanide empfehlen; sie führt nach wiederholtem Eindampfen auf einem Wasserbad zur vollständigen Zersetzung des Komplexes.

2. Die Oxalatmethode zur Bestimmung des Kaliums in Anwesenheit von Calcium gibt gute Resultate.

3. Bei der Einwirkung von gelbem Blutlaugensalz auf Calciumsalze in Anwesenheit von Essigsäure entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $K_2CaFe(CN)_6$; die Zusammensetzung hängt nicht davon ab, ob $K_4Fe(CN)_6$ oder das Calciumsalz in Überschuß vorhanden war.

Kiew, *Laboratorium für analytische Chemie des Polytechnischen Instituts.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1928.

Zur Bestimmung der Dampfdrucke von Riechstoffen.

Von G. TAMMANN und W. OELSEN.

Mit 2 Figuren im Text.

Zur Bestimmung sehr geringer Dampfdrucke kommen drei Methoden in Betracht:

1. Die Methode von HABER und KERSCHBAUM¹⁾ mit einem schwingenden Quarzfaden im Intervall von 10^{-2} bis 10^{-6} mm.

2. Die Methode von KNUDSEN²⁾, nach welcher der Dampfdruck im Vakuum durch die Menge des durch eine kleine Öffnung von höherer zu tieferer Temperatur strömenden Dampfes bestimmt wird. Mit dieser Methode gelangten EGERTON³⁾, HARTECK⁴⁾, RODEBUSH und DE VRIES⁵⁾ an Metallen (Cd, Pb, Zn, Na) bis zu 10^{-5} mm.

3. Die Durchleitungsmethode, nach welcher die Menge des Stoffes, welche ein bestimmtes Gasvolumen sättigt, bestimmt und aus dieser der Sättigungsdruck berechnet wird. MACK OSTERHOFF und KRANER⁶⁾ konnten mit dieser Methode die Dampfdrucke des Kupfers bis zu 10^{-7} mm bestimmen, indem sie zum Nachweis der geringen Kupfermengen deren katalytische Wirkung⁷⁾ auf die Reaktion $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ benutzten. SMELLIE⁸⁾ gelangte für die arsenige Säure mit Hilfe großer Gasvolumen bis zu 10^{-7} mm.

Es war nicht ohne Interesse, die Frage zu beantworten, mit welcher Empfindlichkeit und Genauigkeit die Dampfdrucke von Riechstoffen mit Hilfe des Geruchssinnes bestimmt werden können.

Für einige Stoffe sind die Riechschwellen in folgender Tabelle zusammengestellt und die entsprechenden Dampfdrucke dafür berechnet.

¹⁾ F. HABER u. F. KERSCHBAUM, *Z. f. phys. Chem.* **20** (1914), 296.

²⁾ KNUDSEN, *Ann. d. Phys.* **28** (1909), 1002 und **29** (1909), 179.

³⁾ EGERTON, *Proc. Roy. Soc. of London* **103** [A] (1923), 469.

⁴⁾ HARTECK, erscheint 1928 in der *Z. f. phys. Chem.*

⁵⁾ RODEBUSH u. DE VRIES, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47** (1925), 2488.

⁶⁾ MACK OSTERHOFF u. KRANER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45** (1923), 617.

⁷⁾ TITOFF, *Z. f. phys. Chem.* **45** (1903), 461.

⁸⁾ SMELLIE, *Journ. Soc. of chem. Industry* **42** (1923), 466.

Riechstoff	Riechschwelle g/cm ³	entspr. Dampfdruck mm
Campher ¹⁾	$5 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Äther ¹⁾	$1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Benzaldehyd ¹⁾	$4,4 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Propionsäure ²⁾	$5 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Capronsäure ²⁾	$4 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
Valeriansäure ²⁾	$1 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Buttersäure ²⁾	$1 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Mercaptan ³⁾	$4,35 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Man ersieht, daß der Dampfdruck der Riechschwelle nur beim Mercaptan kleiner ist als der kleinste bisher gemessene Dampfdruck. Man kann daher mittels des Geruchs bei der Bestimmung von Dampfdrucken nicht viel weiter kommen, als man nach den oben angegebenen Methoden gelangt ist; aber die Bestimmung des Dampfdruckes nach der Riechmethode erfordert nur eine sehr einfache Apparatur, so daß sie daher, wenn sie nur eine hinreichende Genauigkeit besäße, den anderen Methoden überlegen sein könnte.

Für die Ausführung quantitativer Messungen mit Hilfe des Geruchs kommen folgende Gesichtspunkte in Betracht:

1. Die Riechschwelle ist für verschiedene Personen im allgemeinen verschieden.

2. Die Riechschärfe einer Person ist abhängig von ihrem Befinden, von Gerüchen, welche vorher wahrgenommen wurden, und von Ermüdungserscheinungen, welche sich beim längeren Riechen konzentrierter Mengen eines Stoffes nach OHMA⁴⁾ durch ein Herabsetzen der Riechschärfe auf $\frac{1}{400}$ bemerkbar machen können.

Daher muß die Bestimmung der Riechschwelle für jede Person stets zu gleicher Zeit mit den übrigen Messungen vorgenommen werden und stets, bevor der Zustand der Ermüdung eingetreten ist.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Bei einer Temperatur, für welche der Dampfdruck des Riechstoffes bekannt ist, wird ein bestimmtes Luftvolumen v_1 mit dem Riechstoff gesättigt, dieses wird durch ein Luftvolumen v_2 so weit verdünnt, daß man den Riechstoff gerade noch wahrnehmen kann. Dann ist der der geringsten wahrnehmbaren Menge äquivalente Druck gleich dem bekannten Dampf-

¹⁾ J. PASSY, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* (1892), 240.

²⁾ J. PASSY, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* (1893), Mai.

³⁾ EMIL FISCHER, *Biol. Ztbl.* 6 (1886) 61; LIEBIG's *Ann.* 239 (1887), 131.

⁴⁾ OHMA, *Archives néerl. d. Physiol. de l'homme et des animaux* 6 (1922),

druck dividiert durch $\frac{v_1 + v_2}{v_1}$. Aus der Abhängigkeit dieses Quotienten von der Temperatur ergibt sich dann die Dampfdruckkurve bis hinab zur Temperatur des Beginns des Riechens. Diese ist dadurch ausgezeichnet, daß hier der Quotient gleich eins ist, da hier die Sättigungskonzentration gleich ist der der Riechschwelle.

Zur Sättigung der Luft mit dem Riechstoff wurden in einem Glasgefäß Campherkörner unter Glaskugeln und die Buttersäure auf Glaswolle verteilt. Diese Gemenge nahmen etwa 40 cm³ ein, während über ihnen sich noch das gleiche Luftvolumen befand. Das Sättigungsgefäß war umgeben von einem gewundenen Glasrohr, welches dazu diente, der durchzuleitenden Luft die Temperatur des Bades mitzuteilen. Das Volumen v_1 der an dem Riechstoff gesättigten Luft wurde durch Blasen zählen bestimmt. Außerhalb des Sättigungsgefäßes wurde etwa 0,1 der im Glasgefäß gesättigten Luft mit einem bekannten Luftvolumen v_2 aus einem Gasometer in einem Glasrohr, welches zur Nase führte, gemischt. Das Ende des Mischungsrohres hatte die Weite eines Nasenloches und wurde nur ganz wenig in dasselbe eingeführt, da man nur mit der unteren Hälfte der Nase riecht.¹⁾

Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher der Riechstoff zu riechen beginnt, wurde das Sättigungsgefäß in einem Kohlensäurealkoholbade abgekühlt und, während die Temperatur des Bades anstieg, mit der Nase etwa je 10 cm³ dem Sättigungsgefäß langsam entnommen. In der Regel stieg die Temperatur des Bades in je fünf Minuten um 1° an, und in diesen Intervallen wurden auch die Riechproben ausgeführt. In folgender Tabelle sind die Temperaturen, bei welchen der Campher gerade zu riechen beginnt, für verschiedene Versuchspersonen und Tage angegeben.

Campher.
Temperatur des Beginns des Riechens.

Versuchs- person	1. Grad	2. Grad	3. Grad	4. Grad	5. Grad	6. Grad	Mittel- wert Grad	Abweichung vom Mittel Grad
1	– 36,5	– 35		– 38	– 40		– 37,4	± 1,6
2	– 39	– 37,5	– 42	– 36,5	– 39	– 41	– 39,2	± 1,6
3	– 41,5	– 42		– 40	– 41		– 41,1	± 0,6
4	– 41,3	– 42		– 40	– 40		– 40,8	± 0,8
5	– 38,6	– 40					– 39,3	± 0,7
6	– 38,5	– 41,5		– 38	– 40		– 39,5	± 1,2
7	– 38,6	– 42	– 42	– 37,5	– 37	– 39,5	– 39,4	± 1,7

¹⁾ H. ZWAARDEMAKER, „Physiologie des Geruchs“, Leipzig 1895, S. 165.

Die mittlere Abweichung für alle Personen beträgt $\pm 1,2^\circ$ entsprechend einer Änderung des Dampfdruckes von $7,8 \cdot 10^{-5}$ mm/ 1° nach der logarithmischen Geraden der Fig. 1.

Zur Bestimmung des Dampfdruckes bei der Temperatur des Beginns des Riechens wurde der von ALLEN¹⁾ bei $13,5^\circ$ bzw. $11,5^\circ$ gemessene Dampfdruck zugrunde gelegt. Damit ergeben sich folgende Werte:

Campher.

Dampfdruck beim Beginn des Riechens.

Versuchs- person	t Grad	Dampf- druck b. t mm	$\frac{v_1 + v_2}{v_1}$ bei t	Riech- schwelle g/cm ³ · 10 ⁹	Beginn des Riechens t_0 in Grad	Dampf- druck b. t_0 mm · 10 ³	reduziert auf -40° mm · 10 ³
1	13	0,112	122	8,28	- 40	0,747	0,747
2	13	0,112	78	12,8	- 39	1,153	1,075
3	13	0,112	152	6,6	- 41	0,598	0,676
4	13	0,112	118	8,5	- 40	0,768	0,768
5	13	0,112	91,1	11,0	- 40	0,995	0,995
6	11,5	0,106	174	6,3	- 42	0,561	0,717
7	11,5	0,106	114	8,4	- 42	0,763	0,919

Reduziert man die für die verschiedenen t_0 gefundenen Dampfdrucke auf -40° , so ergibt sich als Mittel $0,842 \pm 0,133 \cdot 10^{-3}$ mm.

Ferner bemerkt man, daß, je geringer die Riechschwelle der Versuchsperson ist, desto tiefer die Temperatur des Beginns des Riechens liegt. Bei den 7 Versuchspersonen schwankt nach der Mischungsmethode die Riechschwelle zwischen 6 und $13 \cdot 10^{-9}$ g/cm³, während PASSY²⁾ $5 \cdot 10^{-9}$ g/cm³ fand.

Für eine zweite Temperatur ($-18,5^\circ$) sind die Versuchsdaten in folgender Tabelle zusammengestellt.

Campher.

Versuchs- person	t Grad	Dampfdruck bei t mm	$\frac{v_1 + v_2}{v_1}$ bei t	$\frac{v_1 + v_2}{v_1}$ bei $-18,5^\circ$	Dampfdruck bei $-18,5^\circ$ mm · 10 ³
3	17	0,126	152	10,25	7,35
4	17	0,126	138	8,52	6,76
7	17	0,126	112	8,00	7,79

Es ergibt sich für den Dampfdruck bei $-18,5^\circ$ der Mittelwert $7,30 \pm 0,36 \cdot 10^{-3}$ mm.

¹⁾ ALLEN, *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 416.

²⁾ J. PASSY, l. c.

In Fig. 1 sind die Logarithmen der Dampfdrucke, die von den verschiedenen Beobachtern bestimmt wurden, in Abhängigkeit von $1/T$ dargestellt. Die von ALLEN¹⁾ nach der Durchleitungsmethode bestimmten sind durch Punkte, die von RAMSAY und YOUNG²⁾ nach einer anderen dynamischen Methode durch liegende Kreuze, die von VANSTONE³⁾ durch statische und dynamische Methoden bestimmten durch Kreise dargestellt, während die durch den Geruch bestimmten Werte durch stehende Kreuze bezeichnet sind. Diese letzteren weichen von der logarithmischen Geraden nicht mehr ab als die nach anderen Methoden bestimmten Punkte.

Zur Bestimmung der Riechschwelle der Buttersäure wurde ein bestimmtes Luftvolumen v_1 mit Buttersäuredampf bei 15° gesättigt [Dampfdruck der Buttersäure bei 15° ist nach C. G. SCHMIDT⁴⁾ 0,53 mm] und in der Luft eines Zimmers von 121 m³ durch Fächeln verteilt. Die Versuchsperson befand sich im Zimmer und gab an, bei welchem

Volumen v_1 der an Buttersäuredampf gesättigten Luft der Buttersäuregeruch im Zimmer gerade wahrgenommen werden konnte.

Die so bestimmten Riechschwellen und diejenige Temperatur, bei der bei langsamen Erwärmen die über Buttersäure geleitete Luft gerade zu riechen begann, werden in folgender Tabelle für fünf Versuchspersonen für je zwei verschiedene Versuche angegeben. Aus der Riechschwelle wurde dann der Dampfdruck für die dazugehörige Temperatur des Beginns des Riechens berechnet.

Die Riechschwelle der fünf Versuchspersonen liegt zwischen 0,9 und $1,2 \cdot 10^{-10}$ g/cm³, während sie nach PASSY⁵⁾ nur 0,01 mal

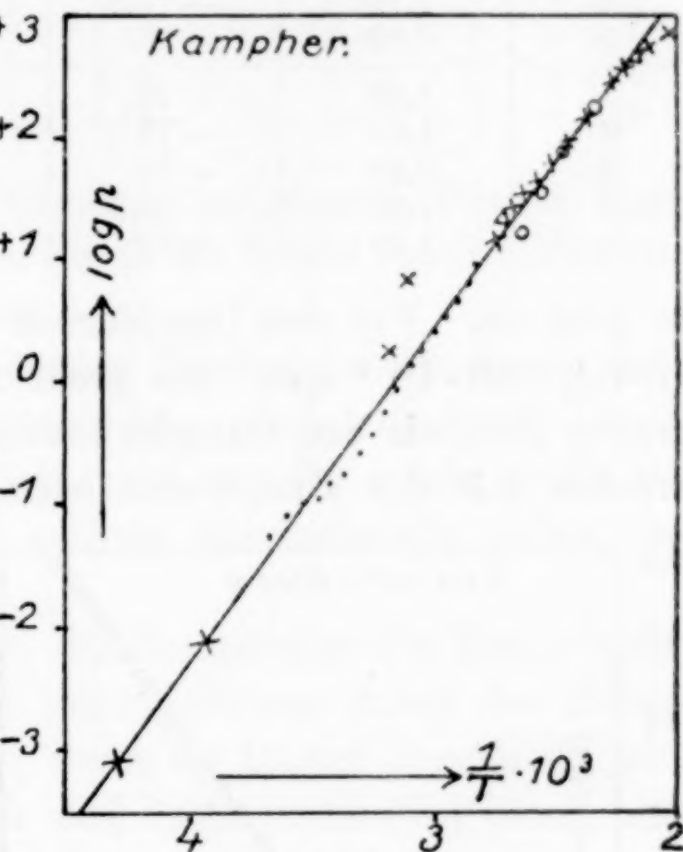


Fig. 1.

¹⁾ ALLEN, l. c.

²⁾ RAMSAY und YOUNG, *Phil. Transakt.* 175 (1884), 37.

³⁾ VANSTONE, *Journ. chem. Soc.* 94 (1910), 429.

⁴⁾ G. C. SCHMIDT, *Z. f. phys. Chem.* 13 (1894), 34.

⁵⁾ J. PASSY, l. c.

Buttersäure.

Versuchs- person	Riech- schwelle $\text{g/cm}^3 \cdot 10^{10}$	Temperatur des Riechbeginns t_0	Dampfdruck bei t_0 $\text{mm} \cdot 10^5$	Dampfdruck reduz. auf -78° $\text{mm} \cdot 10^5$	Abweichung vom Mittel
1	1,05	-78	1,45	1,45	+ 0,32
2	1,10	-78	1,52	1,52	+ 0,38
3	0,96	-77	1,33	0,92	- 0,21
4	1,13	$-76,5$	1,57	0,95	- 0,18
5	0,92	-78	1,28	1,28	+ 0,15
1	1,20	-76	1,68	0,86	- 0,27
2	1,05	-77	1,46	1,05	- 0,08
3	0,93	-78	1,29	1,29	+ 0,15
4	1,22	$-76,5$	1,68	1,04	- 0,09
5	1,00	-77	1,39	0,98	- 0,15

so groß ist. Für den Dampfdruck ergibt sich bei -78° im Mittel $1,13 \pm 0,20 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$. Die große Abweichung erklärt sich aus der großen Steilheit der Dampfdruckkurve. Die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur beträgt bei -78° $0,41 \cdot 10^{-5} \text{ mm/}^\circ$.

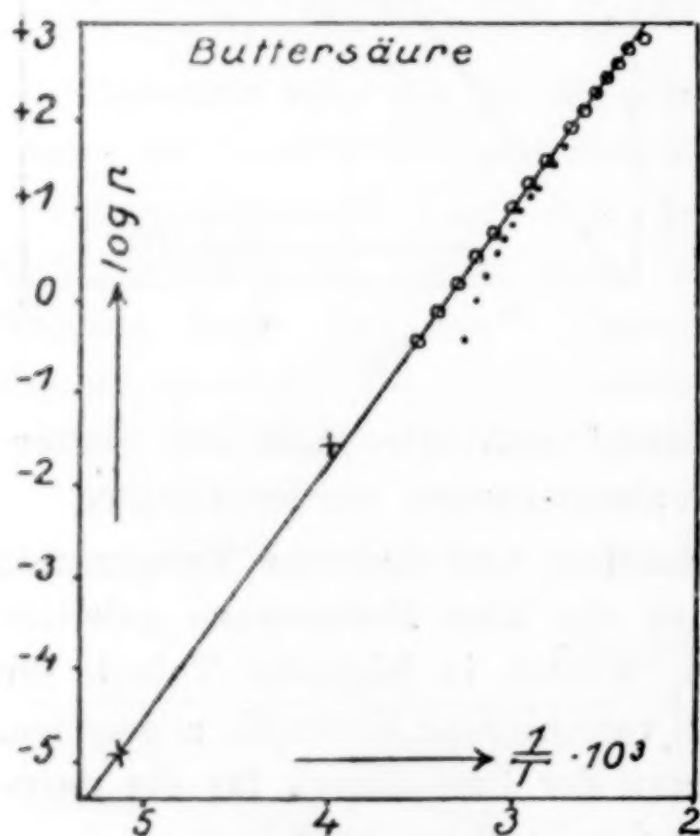


Fig. 2.

Für Temperaturen in der Nähe von -22° wurde dann ein zweiter Punkt der Dampfdruckkurve bestimmt. Die Resultate gibt die folgende Tabelle.

Für -22° ergibt sich im Mittel ein Dampfdruck von $3,74 \pm 0,37 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$ bei einer Änderung des Dampfdruckes von $0,30 \cdot 10^{-2} \text{ mm/}^\circ$.

In Fig. 2 beziehen sich die Punkte auf die von KAHLBAUM¹⁾ nach der dynamischen Methode, die Kreise auf die von C. G. SCHMIDT²⁾ ebenfalls nach der dynamischen Methode

und die Kreuze auf die mit Hilfe des Geruchs bestimmten Werte.

Die von KAHLBAUM bestimmten Werte weichen bei tieferen Temperaturen erheblich von den Werten der logarithmischen Geraden ab, weil hier die Temperatur der siedenden Flüssigkeit

¹⁾ G. W. A. KAHLBAUM, *Z. phys. Chem.* **13** (1894), 34.

²⁾ G. C. SCHMIDT, l. c.

unter einem am Manometer abgelesenen Druck bestimmt, das Gewicht der Dampfsäule also nicht berücksichtigt wurde.

Buttersäure.

Ver- suchs- person	Riech- schwelle g/cm ³ · 10 ¹⁰	<i>t</i> Grad	$\frac{v_1 + v_2}{v_1}$ bei <i>t</i>	Dampfdruck bei <i>t</i> mm · 10 ²	Dampfdruck red. auf - 22° mm · 10 ²	Abweichung vom Mittel mm · 10 ²
1	1,20	- 21,5	2050	4,39	4,24	+ 0,50
2	1,05	- 22	1850	3,46	3,46	- 0,28
3	0,93	- 21,5	2430	4,08	3,93	+ 0,19
4	1,00	- 20	2200	3,94	3,33	- 0,41

Die nach der Methode des Riechens bestimmten Punkte liegen innerhalb der Fehlergrenze auf der durch die Werte von G.C. SCHMIDT gehenden logarithmischen Geraden.

Die Genauigkeit der Methode des Riechens steht denen anderer, besonders der Durchleitungsmethode, nach, und zur Bestimmung von Dampfdrucken dürfte sie wohl nur für solche Stoffe, die, wie Merkaptan, eine besonders geringe Riechschwelle haben, angewandt werden.

Stoffe, deren Dampfdruck bei der Temperatur des Riechorganes unterhalb der Riechschwelle liegen, können durch den Geruch nur dann wahrgenommen werden, wenn ihr Dampf übersättigt wird. Die Grenze zwischen Riechstoffen und Nichtriechstoffen hängt nicht nur von der Empfindlichkeit des Geruchsinnes ab, sondern auch von der Temperatur, bei welcher die Luft mit dem betreffenden Stoff gesättigt wird.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1928.

Über den Zusammenhang von Flüssigkeitseigenschaften mit den orthobaren Dichten.

Von W. HERZ.

Vor einigen Jahren hat MACLEOD¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß bei nicht assoziierten Flüssigkeiten die Oberflächenspannungen γ dividiert durch die vierten Potenzen der Differenzen der Dichten im flüssigen und gesättigt dampfförmigen Zustande (d_n bzw. d_g) für jeden Stoff einen von der Temperatur unabhängigen Wert haben.

$$\frac{\gamma}{(d_n - d_g)^4} = \text{konst.}$$

In einigen Abhandlungen²⁾ habe ich nachgewiesen, daß passende Wurzelwerte verschiedener Eigenschaften von Flüssigkeiten und die Molekelanzahlen pro Kubikzentimeter (Z) von der Temperatur unabhängige konstante Quotienten liefern; so fand ich z. B. für die inneren Reibungen η

$$\frac{\sqrt[6]{\eta}}{Z} = \text{konst.},$$

für die Verdampfungswärmen L

$$\frac{\sqrt[2]{L}}{Z} = \text{konst.}$$

und für die Oberflächenspannungen γ

$$\frac{\sqrt[6]{\gamma}}{Z} = \text{konst.}$$

Aus diesen Relationen und der MACLEOD'schen Formel folgt, daß auch zwischen den Dichtedifferenzen $d_n - d_g$ und gewissen Wurzeln aus den Verdampfungswärmen oder den inneren Reibungen sich für jede Flüssigkeit konstante Quotienten ergeben müssen, und eine rechnerische Durchprüfung zeigt tatsächlich, daß die Ausdrücke

$$(I) \frac{\sqrt[1,2]{L}}{d_n - d_g} \quad \text{und} \quad (II) \frac{\sqrt[5,5]{\eta}}{d_n - d_g}$$

sehr angenähert konstant ausfallen.

¹⁾ MACLEOD, *Journ. Chem. Soc. Lond.* **125** (1924) 1177.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1927), 89; **169** (1928), 173; **170** (1928), 233.

Die im Nachfolgenden benutzten Daten entstammen den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL'schen Tabellen sowie den Untersuchungen von YOUNG¹⁾ und TITANI²⁾. Um Platz zu sparen gebe ich für die Richtigkeit der Formeln I und II von den von mir berechneten Fällen nur einige Beispiele in gekürzter Form wieder.

$t^{\circ} \text{C}$	L	d_{20}	d_g	$d_{20} - d_g$	$\sqrt[1,2]{L}$	$\sqrt[1,2]{L} : (d_{20} - d_g)$
Pentan						
30	85,76	0,6165	0,0025	0,6140	40,84	66,5
50	82,13	0,5957	0,0045	0,5912	39,39	66,6
70	77,77	0,5739	0,0079	0,5660	37,64	66,5
90	72,73	0,5503	0,0129	0,5374	35,60	66,2
110	67,31	0,5248	0,0202	0,5046	33,37	66,1
130	60,85	0,4957	0,0310	0,4647	30,68	66,0
150	52,39	0,4604	0,0476	0,4128	27,08	65,6
170	42,06	0,4162	0,0735	0,3427	22,55	65,8
190	24,68	0,3445	0,1269	0,2176	14,46	66,5
Äthyläther						
0	92,52	0,7362	0,0008	0,7354	43,50	59,2
20	87,54	0,7135	0,0019	0,7116	41,54	58,4
40	82,83	0,6894	0,0037	0,6857	39,67	57,9
60	78,44	0,6658	0,0068	0,6590	37,91	57,5
80	73,50	0,6402	0,0115	0,6287	35,91	57,1
100	68,42	0,6105	0,0187	0,5918	33,83	57,2
120	62,24	0,5764	0,0293	0,5471	31,27	57,2
140	55,33	0,5385	0,0449	0,4936	28,34	57,4
160	46,07	0,4947	0,0691	0,4256	24,33	57,2
190	19,38	0,3663	0,1620	0,2043	11,82	57,9
Zinntetrachlorid						
100	31,76	2,0186	0,0057	2,0129	17,85	8,87
120	30,54	1,9639	0,0099	1,9540	17,27	8,84
140	29,12	1,9073	0,0162	1,8911	16,60	8,78
160	27,69	1,8481	0,0251	1,8230	15,92	8,73
180	26,29	1,7873	0,0374	1,7499	15,25	8,71
200	24,57	1,7224	0,0546	1,6678	14,41	8,64
220	22,82	1,6488	0,0773	1,5715	13,54	8,62
240	20,86	1,5667	0,1083	1,4584	12,57	8,62
260	18,50	1,4747	0,1520	1,3227	11,38	8,60
280	15,60	1,3628	0,2160	1,1468	9,87	8,61

Die letzten Kolumnen jeder Tabelle zeigen bei einem leichten zuerst fallenden und dann wieder steigenden Gange befriedigende Konstanz. — Bei assoziierten Flüssigkeiten stimmen die Formeln schlechter.

¹⁾ *Dubl. Proc. N. S.* 12 (1910), 374.

²⁾ *Bull. chem. Soc. Jap.* 2 (1927), 95.

$t^{\circ}\text{C}$	η	d_{fl}	d_g	$d_{\text{fl}} - d_g$	$\sqrt[5]{\eta}$	$\sqrt[5]{\eta} : (d_{\text{fl}} - d_g)$
Fluorbenzol						
20	0,00598	1,0225	0,0003	1,0222	0,3942	0,386
40	0,00478	0,9986	0,0007	0,9979	0,3785	0,379
60	0,00389	0,9744	0,0015	0,9729	0,3646	0,375
80	0,00329	0,9496	0,0029	0,9467	0,3537	0,374
100	0,00275	0,9233	0,0050	0,9183	0,3423	0,373
120	0,00231	0,8955	0,0083	0,8872	0,3316	0,374
140	0,00198	0,8665	0,0132	0,8533	0,3225	0,378
160	0,00168	0,8363	0,0199	0,8164	0,3130	0,383
180	0,00144	0,8037	0,0291	0,7746	0,3044	0,393
Methylacetat						
0	0,004837	0,9593	0,0003	0,9590	0,3793	0,396
20	0,003880	0,9338	0,0007	0,9331	0,3644	0,391
40	0,003202	0,9075	0,0015	0,9060	0,3519	0,388
60	0,00258	0,8800	0,0031	0,8769	0,3384	0,386
80	0,00217	0,8519	0,0056	0,8463	0,3279	0,387
100	0,00182	0,8221	0,0097	0,8124	0,3176	0,391
120	0,00154	0,7893	0,0157	0,7736	0,3081	0,398
140	0,00130	0,7532	0,0245	0,7287	0,2987	0,410

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den
13. April 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1928.

Das Stickstoff-3-fluorid.

Von OTTO RUFF, JOSEPH FISCHER und FRITZ LUFT.

Mit 2 Figuren im Text.

§ 1. Einleitung.

Ein binäres Stickstofffluorid ist noch nicht bekannt. Die Darstellung eines solchen, ausgehend von den Elementargasen Stickstoff und Fluor oder von Chlorstickstoff oder von Ammonfluorid ist zwar mehrfach versucht worden, aber ohne Erfolg.¹⁾ Eine Beschreibung und kritische Würdigung der zum Teil sehr mühsamen Versuche hat RUFF in seinem Buche: „Die Chemie des Fluors“²⁾ gegeben. Sie erübrigt sich deshalb hier. An derselben Stelle findet sich auch eine Erörterung der möglichen Eigenschaften des unbekannten Stickstoff-3-fluorids. Die Voraussagen haben sich, wie im folgenden gezeigt werden wird, in überraschend genauer Weise als zutreffend erwiesen.

§ 2. Darstellung des Stickstoff-3-fluorids.

Die Darstellung des Stickstoff-3-fluorids ist uns durch die elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem wasserfreiem Ammonbifluorid bei etwa 125° an einer Graphitanode gelungen.

Bei den älteren Versuchen hatte RUFF Lösungen von Ammonbifluorid in wasserfreier Flußsäure verwendet, bei deren Elektrolyse an einer Platinanode aber nur Fluor erhalten. Die Wiederholung dieser Versuche müssen wir uns vorbehalten, da die Möglichkeit besteht, daß neben Fluor auch Stickstofffluorid aufgetreten und unserer Beobachtung entgangen ist. Es kann aber auch sein, daß bei der Verwendung einer HF-Lösung, einer Pt-Anode und beim Arbeiten unter 0° eine Reaktion des naszierenden Fluors mit dem Ammonfluorid ausbleibt.

¹⁾ WARREN, *Chem. News* 55 (1887), 289; RUFF-GEISEL, *Ber.* 36 (1903), 2677; MOISSAN, *Ann. Chim. Phys.* [VI] 24 (1891), 224; MOISSAN-LEBEAU, *Compt. rend.* 140 (1905), 1573; RUFF-ZEDNER: „Die Chemie des Fluors“, Berlin 1920. Verlag Springer, S. 107; RUFF-BLASER, ebenda, S. 111.

²⁾ RUFF, Berlin 1920. Verlag Springer.

Die verwendete Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das Elektrolysiergefäß (*G*) ist ein zylindrischer Kupfertiegel, der das geschmolzene Ammonbifluorid enthält; in dieses taucht ein von einer Kupferglocke (*K*) umschlossener, isolierter Graphitstab (*A*). Die Kupferglocke wird als Kathode, der Graphitstab als Anode in den Stromkreis eingeschaltet.

Das Ausgangsmaterial ist technisches Ammoniumbifluorid. Es wird in dem elektrisch geheizten Kupfertiegel eingeschmolzen, die Temperatur der Schmelze wird auf 125° gehalten. Elektrolysiert wird mit einer Stromstärke von etwa 10 Amp., wobei eine Klemmenspannung von 7—9 Volt auftritt. Die gebildeten Gase (H_2 , NF_3 ,

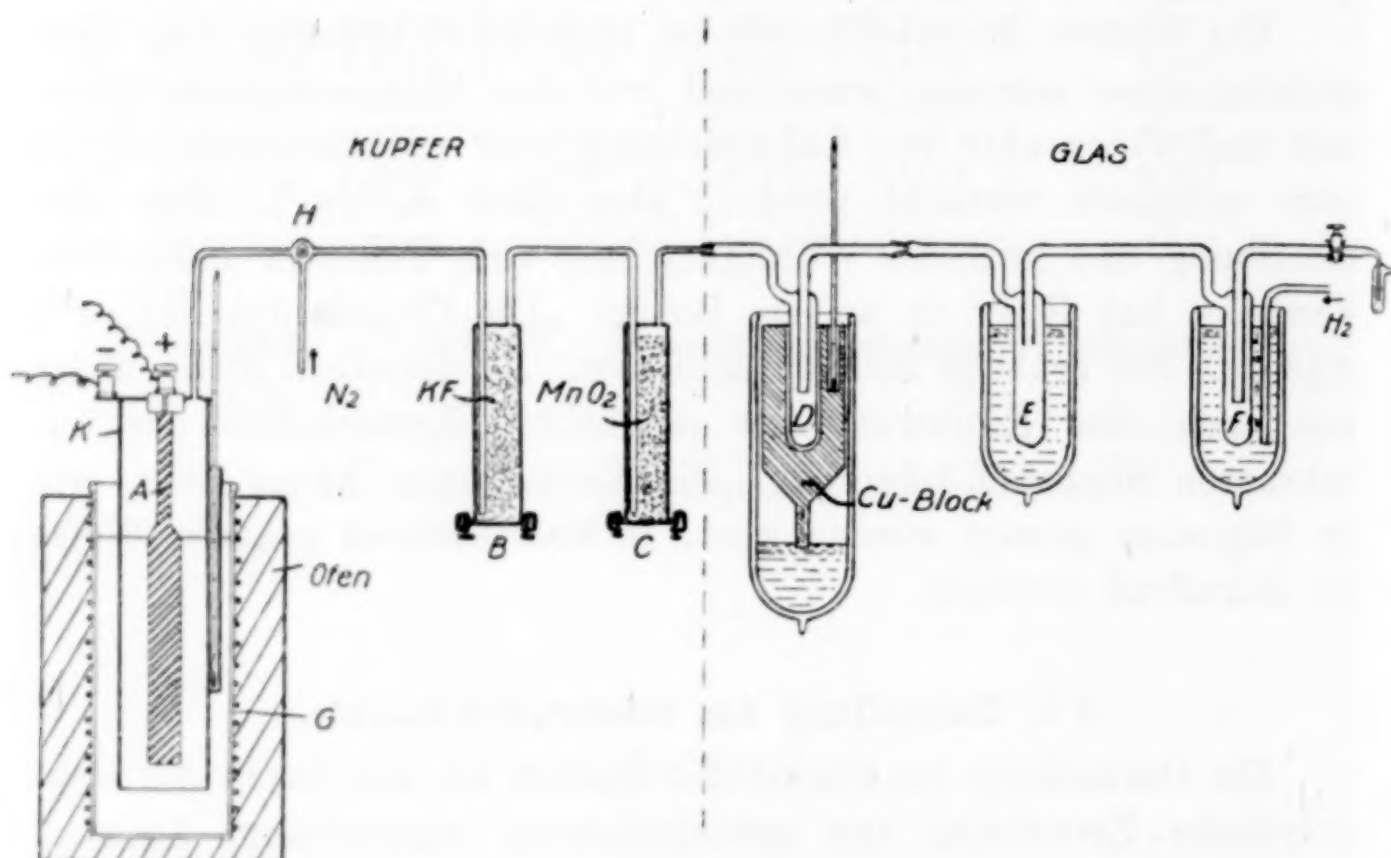


Fig. 1. Darstellungsapparatur.

N_2O , N_2 und event. O_2 und O_3) werden durch Kupferrohre und Kupferbehälter zur Entfernung von HF und H_2O über trocknes gekörntes KF (*B*) und sodann über Braunstein (*C*) (vgl. unten) geleitet. Schließlich werden sie zwecks Entfernung der schwerer flüchtigen Bestandteile (hauptsächlich Reste von HF) auf -75° gekühlt (*D*) und passieren nun 2 gläserne Gasfallen (*E* und *F*), von denen die erste mit gewöhnlicher flüssiger Luft gekühlt wird, die zweite mit flüssiger Luft, durch die ein vorgekühlter Wasserstoffstrom perlt. Durch die ganze Apparatur wird während der Elektrolyse ein langsamer Stickstoffstrom geleitet, damit eine Verflüssigung von Sauerstoff in den Gasfallen möglichst vermieden wird.

In dem aus der Gasfalle (F) austretenden Gase ist neben Stickstoff Wasserstoff und etwas Sauerstoff enthalten. In den Gasfallen selbst befindet sich ein bei der Temperatur der flüssigen Luft fester, weißer Stoff und eine Flüssigkeit. Der feste und flüssige Stoff lassen sich durch eine Destillation bei -150° trennen. Zu dem Zweck werden bei der Temperatur der flüssigen Luft Stickstoff und Sauerstoff abgepumpt, bis in der Apparatur ein Gasdruck von weniger als 2 mm herrscht. Dann wird das Produkt bei -150° fraktioniert destilliert. Dabei hinterbleibt ein fester Rückstand von N_2O und in der wieder durch flüssige Luft gekühlten Vorlage sammelt sich eine farblose Flüssigkeit, das rohe NF_3 , neben wenigen weißen Flöckchen.

Daß der feste Stoff N_2O ist, haben wir ermittelt, indem wir dessen Schmelztemperatur, Löslichkeit in Wasser und Alkohol, Gasdichte und analytische Zusammensetzung bestimmten.

Wir fanden für die Schmelztemperatur etwa -100° (102,3), für die Siedetemperatur -88° ($-89,6$), für die Dichte 43,6–44,4 (44). Die Löslichkeit in Wasser war gut, die in Alkohol sehr gut. Bezüglich der analytischen Zusammensetzung erhielten wir bei der Verbrennung des Gases mit Wasserstoff die folgenden Werte: 1 Vol. Gas verbrauchte 1,04 Vol. (1) Wasserstoff, die Volumenabnahme betrug 0,97 Vol. (1) und der Rückstand erwies sich als reiner Stickstoff.

Die Bildung des N_2O ist durch den Wassergehalt des Ammonbifluorids veranlaßt und geht während der Elektrolyse in dem Maße zurück, als der Gehalt der Schmelze an Wasser kleiner wird.

Zu Anfang unserer Versuche ereigneten sich des öfteren heftige Explosionen, die von einer mehrere Sekunden dauernden Feuererscheinung begleitet waren und die gesamte Glasapparatur zertrümmerten. Nachdem wir die Ursache dieser Explosionen in dem Ozongehalt des entwickelten Gases (vgl. unten) und der Ansammlung von flüssigem Ozon in der Gasfalle (E) erkannt hatten, leiteten wir das Gas vor der Verflüssigung über feinkörnigen Braunstein und zersetzten so das Ozon katalytisch zu Sauerstoff. Nach der Einführung dieser Maßnahme ist keine Explosion mehr eingetreten.

§ 3. Reinigung des Rohgases.

Zur Reinigung des Rohgases insbesondere von N_2O und SiF_4 fraktionierten wir es zunächst nur durch Überdestillieren aus einem mit älterer flüssiger Luft gekühltem Gefäß in ein mit frischer gekühlter. Der Erfolg war wenig befriedigend. Wohl war das Destillat frei von der festen, weißen Substanz, aber die Gasdichte der

Destillate fiel während der Destillation langsam von etwa 70 auf 60. Zugleich beobachteten wir eine Reaktion des Quecksilbers. Diese hatte eine Verschmierung des Manometerrohres zur Folge. Da das Gas beim Schütteln mit Quecksilber seine Reaktionsfähigkeit verlor, ohne sein Volumen wesentlich zu verändern, so konnte die erstere nur durch eine Verunreinigung des Stickstofffluorids veranlaßt sein.

Wir suchten daher das Gas zu reinigen, indem wir es durch ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr hindurchleiteten, bis die Reaktion mit Quecksilber verschwunden war. Es entstand dabei ein Gas, das den vor der Reinigung in der Apparatur bei der Temperatur der flüssigen Luft herrschenden Gasdruck von etwa 1 mm auf 10–15 mm erhöhte, durch die Diffusionspumpe aber schon in wenigen Sekunden vollständig abgesaugt werden konnte. Das Quecksilber überzog sich zugleich mit einer schmutziggrauen Haut, welche Quecksilberoxyd enthielt. Dadurch war erwiesen, daß die Verunreinigung Ozon war, dessen Dampfdruck ($Kp_{760} = 112,5^\circ$) demjenigen unseres Gases ($Kp_{760} = 119^\circ$) überaus ähnlich ist. Das Ozon konnte nunmehr durch Überleiten über Silberwolle auch einwandfrei nachgewiesen werden, und die Druckerhöhung in der Apparatur nach der Behandlung des Rohgases mit Quecksilber fand ihre Erklärung mit der Bildung von O_2 aus dem O_3 . Die Gegenwart des Ozons im Rohgas machte auch den Gang der Gasdichte mit dem Fortschreiten der Fraktionierung verständlich.

Nach der Einführung der in § 2 erwähnten Behandlung des Gases mit Braunstein lieferte schon die erste Fraktionierung bei -160° ein Reingas mit der Dichte von rund 71.

§ 4. Physikalische Eigenschaften.

Das reine Stickstoff-3-fluorid ist unter Atmosphärendruck bis -119° ein farbloses Gas, bei tieferer Temperatur eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Seine Erstarrungstemperatur liegt unterhalb -210° .

Dichtebestimmungen ergaben für das Molekulargewicht vier verschiedener Präparate die Werte 70,8; 71,3; 71,2 und 71,2 (bestimmt bei 718,0; 540,7; 730,6 und 304,9 mm). Der Durchschnittswert 71,1 stimmt mit dem für NF_3 zu erwartenden theoretischen Werte von rund 71 gut überein.

Beispiel:

Dichtekolben	leer	$V + 11,1548 \text{ g}$	Volumen des Kolbens	$180,85 \text{ cm}^3$
"	+ Gas	$V + 11,7080 \text{ „}$		
		$0,5532 \text{ g Gas}$	Temperatur $t = 0^\circ$	
Barometer		$740,0$	$M \cdot 2 d = \frac{0,5532 \cdot 22,4 \cdot 760}{180,9 \cdot 730,6}$	
Manometer		$6,5$	$M = 71,25$	
		$733,5 \text{ mm}$		
Temperaturkorr.		$2,9$		
		$730,6 \text{ mm}$		

Das Ergebnis der Dampfdruckmessungen geben Tabelle 1 und Fig. 2 wieder.

Tabelle 1.
Dampfdruck von NF_3 .

Temperatur in $^\circ \text{C}$	Dampfdruck mm Hg	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\log p$
-125	718	6,76	2,86
-134	223	7,19	2,35
-136	205	7,36	2,31
-170	9,7	9,71	0,99
-194	0,9	12,7	-0,05

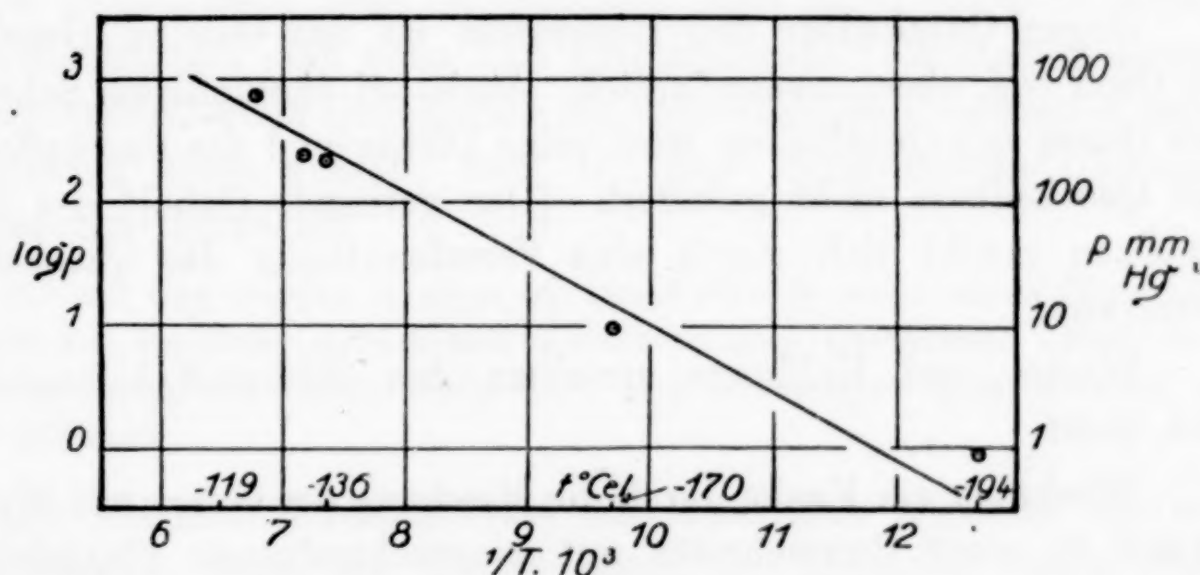


Fig. 2. Dampfdruckkurve des NF_3 .

Die Siedetemperatur des Stickstoff-3-fluorids bei 760 mm Druck ist demnach -119° . Es ist dies fast dieselbe Temperatur, die ihm RUFF (l. c.) vorausgesagt hat.

Die Dampfdrucke wurden in der zur Fraktionierung verwendeten Apparatur bestimmt unter Verwendung eines geeichten Pentanthermometers. Da es sich um vorläufige Messungen handelt, wurden Korrekturen nicht angebracht. Die gezeichnete Gerade ergibt eine Verdampfungswärme von $\Delta = 2400 \text{ cal}$ und den Wert $\Delta/T, \sim 16$.

Die Löslichkeit des Gases in Wasser ist bei Zimmertemperatur praktisch gleich Null.

Wir füllten eine trockene Gasbürette bei 23° mit $39,2\text{ cm}^3$ unseres Gases, wobei Hg als Sperrflüssigkeit diente. Nach Zutropfen von 2 cm^3 Wasser und öfterem Umschütteln bis zur konstanten Einstellung betrug das Gasvolumen $40,6\text{ cm}^3$. Die Volumänderung um $1,4\text{ cm}^3$ entspricht nahezu der als Folge des Wasserdampfdruckes bei 23° und 776 mm Barometerstand zu erwartenden Zunahme von $1,1\text{ cm}^3$. Das Wasser zeigte bei Prüfung mittels La-Acetatlösung keine Reaktion auf Fluor. Eine Hydrolyse des Fluorids tritt somit nicht ein.

§ 5. Chemische Eigenschaften.

Das Stickstoff-3-fluorid ist bemerkenswert beständig.

Das Hindurchschlagen elektrischer Funken verändert seine Dichte nicht (Zahlenangaben vgl. unten).

Mit trockenem Glas reagiert es nicht. Eine in ein Glasrohr eingeschmolzene Probe, die bei der Temperatur der flüssigen Luft in flüssiger Form aufbewahrt wurde, änderte ihr Aussehen auch in 8 Tagen nicht; ebensowenig war bei Zimmertemperatur in einem Glaskolben mit gefetteten Glashähnen binnen 5 Tagen eine Änderung der Dichte des Gases festzustellen.

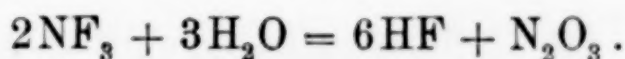
Gegen Quecksilber und Braunstein ist das Gas im Gegensatz zu Ozon (vgl. oben) unempfindlich. Auch bei 48stündigem Schütteln des Gases mit Quecksilber wird seine Dichte und die Beschaffenheit des Quecksilbers nicht geändert. (Der geringste Gehalt des Gases an Ozon macht sich durch eine Verschmutzung des Quecksilbers bemerkbar.)

Wasser und Kalilauge zersetzen das Stickstoff-3-fluorid an sich nicht.

Wird aber ein Funke durch die Mischung des Gases mit Wasserdampf in einer Buntbürette mit eingeschmolzenen Platindrähten geschickt, so setzt, vom Funken ausgehend, eine Reaktion ein. Diese macht sich durch die Bildung brauner Nebel und bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen auch durch das Auftreten einer langsam fortschreitenden bläulichen Flamme in der Grenzzone zwischen dem braunen Reaktionsprodukt und dem farblosen Ausgangsgas bemerkbar. Die Reaktion pflanzt sich verhältnismäßig langsam in der Gas Mischung fort. Bei Gegenwart von flüssigem Wasser verschwindet die Braunfärbung nach kurzer Zeit wieder infolge des in Lösunggehens des NO_2 . Es bleibt ein farbloser Gasrest zurück, der sich beim Zulassen von Sauerstoff sofort tief braun färbt, also aus NO besteht.

Steht die Gasmischung bei der Zündung unter Atmosphärendruck, so reicht die bei Zimmertemperatur in der Gasphase befindliche Wassermenge auch bei Gegenwart von flüssigem Wasser nicht aus, um eine vollständige Zersetzung des Stickstoff-3-fluorids zu ermöglichen. Nach einigem Stehen tritt dann nach erneuter Zündung wieder die Bildung brauner Nebel auf usf.

Das Sperrwasser reagiert nach der Reaktion sauer und enthält HF neben HNO_2 und HNO_3 . Wenn Kalilauge als Sperrflüssigkeit verwendet wird, sind die Erscheinungen ziemlich die gleichen. Die Umsetzung des Gases mit Wasserdampf erfolgt im wesentlichen also entsprechend der Gleichung

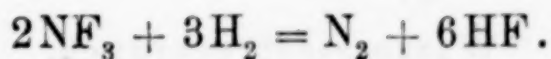


23,0 cm³ NF_3 wurden in der Buntebürette durch Absaugen des Sperrwassers auf etwa 120 cm³ expandiert, darauf wurde etwas verd. NaOH eingefüllt und gezündet. Es hinterblieben nach dem Durchspülen der Bürette 11,4 cm³ NO (theor. 11,5 cm³).

Diese Reaktion mit Wasser scheint verhältnismäßig leicht vor sich zu gehen, denn beim Durchfunken eines nicht völlig trockenen Gases beobachtet man stets eine entsprechende Volumverminderung und außerdem, wenn Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet wird, die Bildung eines grauen, wohl von HgF herrührenden Überzugs auf der Hg-Oberfläche.

40,2 cm³ Gas wurden in einer trockenen Bürette unter einen Überdruck von 300 mm Hg-Säule gesetzt und 3 Minuten lang durchfunkt. Nach dem Abkühlen betrug das Volumen 40,0 cm³. Das Quecksilber hing schwach an der Gefäßwand.

Mit Wasserstoff reagiert das Gas wesentlich lebhafter als mit Wasserdampf, wenn ein Funke durch die Mischung beider Gase geschickt wird, entsprechend der Gleichung:

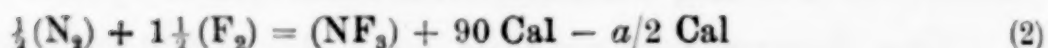
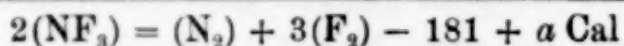
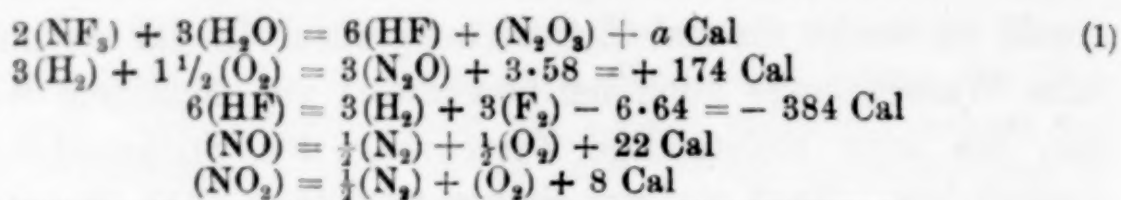


Die Reaktion verläuft mit scharfen Knall und rötlich-violettem Leuchten.

§ 6. Bildungswärme.

Die oben beschriebene Reaktion des Stickstoff-3-fluorids mit Wasserdampf gestattet eine Betrachtung über den maximalen Wert seiner Bildungswärme.

Die hierfür zu verwendenden Gleichungen sind die folgenden:



Der freiwillige Verlauf der Gleichung (1) beweist, daß die Reaktionswärme a positiv ist. Ihr Zahlenwert ist nicht bekannt. Es sprechen aber mehrere Gründe dafür, daß er verhältnismäßig klein ist, so daß aus der Endgleichung (2) die ungefähre Größe der Bildungswärme des NF_3 zu entnehmen ist.

§ 7. Analyse.

Nach der obigen Gleichung sollte die elektrische Zündung eines Gemisches von 1 Vol. NF_3 $1\frac{1}{2}$ Vol. H_2 verbrauchen und nach der Auflösung des gebildeten HF in Natronlauge eine Verminderung der Gesamtgasmenge um 2 Vol. hervorrufen. Unsere Gasanalysen ergaben die Werte 1,49 bzw. 1,91. In der Lauge wurde das Fluor nach Entfernung des SiO_2 gewichtsanalytisch als CaF_2 bestimmt.¹⁾ Wir erhielten einen Prozentgehalt von 80,2, der mit dem theoretischen Wert für NF_3 (80,3) gut übereinstimmt.

Anmerkung: Die Analysenergebnisse sind aus folgenden Versuchsdaten errechnet:

Volumverhältnis.

Eingefülltes Gas	20,5 cm ³	} über Hg gemessen
+ Wasserstoff	37,0 „	
Gesamtvolumen	57,5 „	
Volumen nach der Zündung und Absorption des HF	18,8 „	} über H_2O gemessen
Korrektur für trocknes Gas	18,2 „	
Kontraktion	39,3 „	
Kontraktion auf 1 Vol NF_3	1,91 „	

Wasserstoffverbrauch.

Eingefülltes Gas NF_3	18,0 cm ³
+ Wasserstoff	36,3 „
Nach der Zündung durch Explosion mit O_2 festgestellter überflüssiger Wasserstoff	9,5 „
Bei d. Zündung d. NF_3 - H_2 -Gemisches verbrauchter H_2	26,8 „

$$18,0 : 26,8 = 2,00 : 2,98$$

¹⁾ Vgl. RUFF, l. c., S. 88.

Fluorgehalt.

Es wurde zur Explosion gebracht ein Gemisch von $20,8 \text{ cm}^3 \text{ NF}_3$ und $34,7 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ ($t = 22^\circ$, $b = 768 \text{ mm}$). Die Umrechnung auf trocknes Gas von 0° und 760 mm ergab ein Ausgangsvolumen von $18,9 \text{ cm}^3$. Das zur Analyse benutzte Gas zeigte bei der Dichtebestimmung das Molekulargewicht $70,0$.

Analysenergebnis $0,0974 \text{ g CaF}_2$
entsprechend $0,0474 \text{ „ F}$

Prozentgehalt an F $\frac{0,0474 \cdot 22400 \cdot 100}{18,9 \cdot 70,0} = 80,2$

Theoretischer Prozentgehalt an F für NF_3 $\frac{57 \cdot 100}{71} = 80,3$

§ 8. Zusammenfassung.

Das Stickstoff-3-fluorid entsteht bei der Elektrolyse einer Schmelze von $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. Es ist bei Zimmertemperatur ein farbloses Gas, das in Wasser und Kalilauge praktisch unlöslich ist. Unterhalb der Siedetemperatur, d. h. -119° , bei Atmosphärendruck verdichtet es sich zu einer klaren, farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Durch Molekulargewichtsbestimmung und Gasanalysen in Verbindung mit einer Gewichtsanalyse wird die Formel NF_3 bewiesen.

Das Stickstoff-3-fluorid ist überraschend beständig und bleibt in reinem Zustand selbst unter der Einwirkung des Induktionsfunken unzersetzt. Ohne eine Zündung reagiert es auch mit H_2 und H_2O nicht. Wird seine Mischung mit diesen Gasen aber gezündet, so bildet sich bei H_2 in außerordentlich heftiger Reaktion HF und N_2 , bei H_2O -Dampf aber verhältnismäßig langsam HF und N_2O_3 .

Die Untersuchung der Bildungsbedingungen des Gases und seiner Eigenschaften wird fortgesetzt.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule im März 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1928.

Beiträge zur Kenntnis der Dialyse.

III. Mitteilung.

Der Temperaturkoeffizient der Dialyse.

Von H. BRINTZINGER und B. TRÖMER.

Vor kurzem hat der eine von uns gezeigt¹⁾, daß die Dialyse — gewisse Bedingungen, wie Konstanz von Temperatur und spezifischer Oberfläche, Erhaltung völliger Gleichmäßigkeit der Innenflüssigkeit, Erhaltung der Konzentration 0 des Außenwassers in bezug auf den zu dialysierenden Stoff, vorausgesetzt — einen durch das Abklingungsgesetz $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$ gegebenen Verlauf nimmt. Hierin stellt λ einen für jeden diffusionsfähigen Stoff typischen Koeffizienten dar, der seinerseits von der Art der verwendeten Membran²⁾, der Größe der spezifischen Oberfläche³⁾, der Konzentration, der Gegenwart anderer diffusionsfähiger²⁾ und nicht diffusionsfähiger Stoffe²⁾ und von der Temperatur abhängig ist.

Wir haben für eine große Reihe von Stoffen den Dialysenkoeffizienten λ bei sorgfältigster Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen bestimmt und bei untereinander vergleichbaren Elektrolyten interessante gesetzmäßige (lineare) Zusammenhänge zwischen Dialysenkoeffizienten und der Größe der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche der betreffenden Ionen feststellen können (wobei die Größe der Ionenhydratation a priori als Funktion der Feldstärke an der Oberfläche des Ions angenommen wurde).

Es ist uns ferner gelungen, die Änderung des Dialysenkoeffizienten λ von Elektrolyten durch Veränderung der Konzentration und durch die Gegenwart anderer Elektrolyte zu bestimmen, eine Änderung, die im wesentlichen der Ausdruck der Konkurrenz der Ionen untereinander um das Hydratationswasser ist. Außerdem scheint, wenn auch vorläufig nur qualitativ, ein Unterschied zwischen chemisch und physikalisch gebundenem Wasser in der Größe des Dialysenkoeffizienten zum Ausdruck zu kommen.

¹⁾ H. BRINTZINGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1927), 145.

²⁾ Untersuchungen hierüber sind zurzeit im Gange.

³⁾ H. BRINTZINGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1927), 150.

Eine große Reihe von Fragen und Aufgaben in theoretischer und praktischer Hinsicht hat sich aufgetan und wird ihrer Lösung näher gebracht werden können dadurch, daß die Dialyse durch die Erkennung der für sie maßgebenden Grundgesetze eine brauchbare physikalisch-chemische Arbeitsmethode geworden ist, die weit bequemer und in viel kürzerer Zeit zu, wie sich inzwischen immer wieder bestätigt hat, genaueren Resultaten führt als die ihr ähnliche Diffusion ohne Membran.

Ehe die in den angeführten und mehreren anderen Richtungen unternommenen Untersuchungen über die „angewandte Dialyse“ durchgeführt worden sind — nach Erreichung eines gewissen Abschlusses der zurzeit im Gange befindlichen experimentellen Arbeiten wird hierüber ausführlich berichtet werden — war es aber notwendig, die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der Dialyse an sich, also außer dem Abklingungsgesetz und dem Proportionalitätsgesetz von spezifischer Oberfläche und Dialysenkoeffizient auch noch die zwischen Dialysenkoeffizient und Temperatur bestehende Gesetzmäßigkeit kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke bestimmten wir den Dialysenkoeffizienten (für $F = 1$) äquimolarer Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und erhielten durch Eintragen des zu jeder Temperatur gehörigen Dialysenkoeffizienten in ein Koordinatensystem die Temperaturkurve von λ der betreffenden Elektrolytlösung.

Um während der ganzen Dauer der einzelnen Dialysen die Temperatur konstant zu erhalten, verwendeten wir einen Thermostaten, dessen Wasser (12 Liter dest. H_2O) zugleich als Außenwasser diente für den mit jeweils 115 cm^3 der zu dialysierenden Lösung beschickten und eine Membranfläche von 115 cm^2 besitzenden Dialysator, wodurch außerdem praktisch die Einhaltung der Konzentration 0 des Außenwassers in bezug auf den zu dialysierenden Stoff erzielt wurde. Dieses Außenwasser wurde natürlich nach jeder Dialyse erneuert. Innenlösung und Außenwasser wurden gerührt. Der Dialysator tauchte nicht in das Außenwasser ein, sondern die Membran berührte gerade dessen Oberfläche. Im Gegensatz zu unseren früheren Versuchen füllten wir nach der Probenahme den Inhalt nicht wieder aus einer Paralleldialyse auf, um die spezifische Oberfläche konstant zu erhalten, sondern errechneten den Dialysenkoeffizienten für $F = 1$ jeweils nach $\lambda_1 : \lambda_2 = F_1 : F_2$.

Wir hatten von vornherein angenommen, daß die Beziehung zwischen Temperatur und Dialysenkoeffizient innerhalb der für die

Dialyse in Betracht kommenden Temperaturgrenzen ähnlich sein müßte der bei der Diffusion ohne Membran, bei der elektrolytischen Leitfähigkeit, der inneren Reibung usw. In der Tat bestätigten auch alle unsere Versuche, daß ganz analog jenen Vorgängen der Dialysenkoeffizient in folgendem linearem Zusammenhang mit der Temperatur steht:

$$\lambda_{T'} = \lambda_T [1 + \alpha(T' - T)],$$

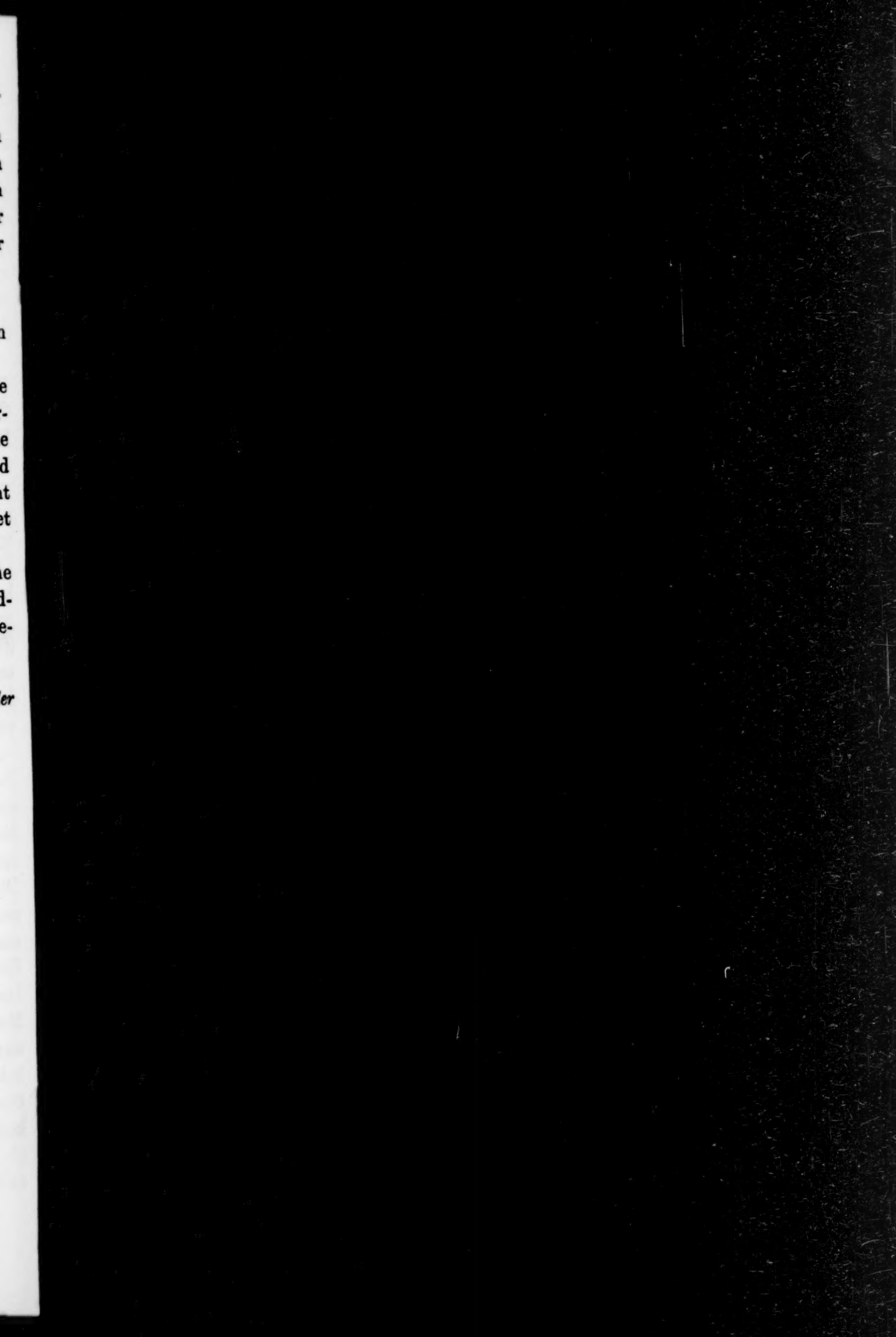
worin α einen für jeden Stoff typischen Temperaturkoeffizienten darstellt.

Bei sämtlichen untersuchten Elektrolyten zeigte sich, daß die Temperaturkoeffizienten der Größenordnung nach durchaus übereinstimmen mit denen der Diffusion ohne Membran usw., sie schwanken allerdings in etwas weiteren Grenzen als auf Grund dieser Untersuchungsmethoden sich ergeben hatte und es scheint zudem ein gewisser Gang mit dem periodischen System angedeutet zu sein.

Über die experimentell erhaltenen Daten, sowie die theoretische Auswertung derselben wird in der angekündigten größeren Abhandlung im Zusammenhang mit anderen wichtigen Ergebnissen berichtet werden.

Jena, Anorganische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität, den 5. April 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1928.



n
e
-
e
d
t
et

e
l-
e-

er